

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196172

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl. H05B 33/12
C23C 14/06
H05B 33/10
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2000-001366

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.01.2000

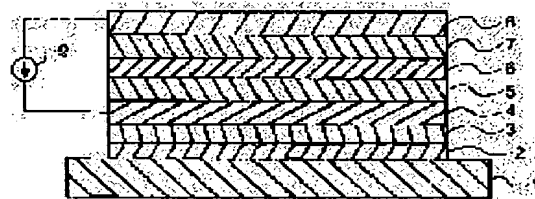
(72)Inventor : ARAI MICHIO

(54) ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an organic EL display device which can sufficiently show the characteristics of an organic EL element as a thin film luminous body, with high quality and good yield, at low cost.

SOLUTION: The organic EL display device has a color filter layer 2; a barrier layer 3; a hole injection electrode 4; and a cathode electrode 8 in this sequence on an elastic substrate 1; and an organic layer 6 related to luminescence function lying between above electrodes; and a conducting path for the conduction of hole, together with an inorganic hole injection-conduction layer 5 of high resistance for blocking electron, between the organic layer 6 and the hole injection electrode 4; and a conduction path for the conduction of electron, together with an inorganic electron injection-conduction layer 7 of high resistance for blocking hole, between the organic layer and the electron injection electrode. The color filter layer is formed by deposition method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has a color filter layer, a barrier layer, and a hole impregnation electrode and a cathode one by one on the substrate which has flexibility. It has the organic layer which participates in a luminescence function inter-electrode [these]. At least between said organic layer and a hole impregnation electrode or to either between an organic layer and a cathode In the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which blocks an electron while having the flow pass for conveying a hole Or it is the organic electroluminescence display in which it has either of the inorganic electron injection transportation layers of high resistance which block a hole while having the flow pass for conveying an electron, and said color filter layer is formed by vacuum deposition.

[Claim 2] On the substrate which has flexibility, it has a cathode, a hole impregnation electrode, and a color filter layer one by one. It has the organic layer which participates in a luminescence function inter-electrode [these]. At least between said organic layer and a hole impregnation electrode or to either between an organic layer and a cathode In the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which blocks an electron while having the flow pass for conveying a hole Or it is the organic electroluminescence display in which it has either of the inorganic electron injection transportation layers of high resistance which block a hole while having the flow pass for conveying an electron, and said color filter layer is formed by vacuum deposition.

[Claim 3] The above to a filter layer is the organic electroluminescence display of claims 1 or 2 currently formed with the pigment.

[Claim 4] The thickness of said color filter layer is one organic electroluminescence display of claims 1-3 which are 2000nm or less.

[Claim 5] Said vacuum deposition is one organic electroluminescence display of claims 1-4 which are mask vacuum deposition.

[Claim 6] Said substrate is one organic profit EL display of claims 1-5 currently formed with the resin ingredient.

[Claim 7] the thickness of said substrate -- 50-1000 micrometers it is -- one organic electroluminescence display of claims 1-6.

[Claim 8] The luminescence light obtained from a luminous layer is one organic electroluminescence display of claims 1-7 which are white luminescence which has the continuous emission spectrum with a wavelength of 450-650nm at least.

[Claim 9] One organic electroluminescence display of claims 1-8 which have the resin seal structure.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the filter structure of the organic electroluminescence display used for the component which impresses electric field to the thin film of an organic compound, and emits light in detail about an organic electroluminescence (electroluminescence) component.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the organic EL device is studied briskly. This on hole impregnation electrodes, such as tin dope indium oxide (ITO) Form hole transportation ingredients, such as triphenyl diamine, and they carry out a laminating further, using fluorescent materials, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3), as a luminous layer. It is observed by several 100 to several 10,000 cd/m² and very high brightness being obtained with the electrical potential difference before and behind 10V with the component which has the basic configuration in which the metal electrode with still smaller work functions, such as Mg, (electron injection electrode) was formed.

[0003] By the way, although various applications can be considered as a display using such an organic EL device, the application to a color display is an important technical problem especially. When applying an illuminant as a color display, the luminous layer of each color of (1) red, green, and blue is formed for every pixel.

(2) Consider a luminous layer as white luminescence and obtain blue, green, and a red 3 yuan color using a color filter layer.

(3) A luminous layer considers as which blue monochrome luminescence, and obtains other foreground colors combining the fluorescence conversion layer which consisted of fluorescence ingredients, or this and a color filter layer. The said technique is common.

[0004] However, when preparing two or more luminescent color with the emitter itself, there is a problem that there are few things suitable as a fluorescence ingredient used

for the luminous layer of red luminescence, and the high red of color purity is hard to be obtained. And since it is extremely short compared with the luminous layer of others [life / of a blue luminous layer], the life of the whole luminescence equipment will be governed by the life of a blue luminous layer.

[0005] Since the approach of on the other hand using as a color display combining a single luminous layer, and the fluorescence conversion layer and/or color filter layer which consisted of fluorescence ingredients can be constituted only from an independent organic EL device, its configuration is simple and it can be called method excellent in the point which can carry out [full color]-izing by carrying out pattern formation of about [being cheap], a fluorescence conversion layer, and/or the color filter layer. However, it is very difficult from points, such as a patterning technique and a damage to the organic electroluminescence structure, to prepare a fluorescence conversion layer and/or a color filter layer by the predetermined pattern with a photoresist technique on the organic electroluminescence structure. moreover -- if pattern formation of a fluorescence conversion layer and/or the color filter layer is carried out on a substrate and the laminating of the organic electroluminescence structure is carried out on it, since the level difference is made -- it can cut off (membranous discontinuous part) -- it was generated, and in order that wiring might not be connected and a current might not flow, there was a problem of stopping functioning as an organic EL device.

[0006] And the color resist material used in case a color filter layer is formed is a quite expensive ingredient, and if a color filter layer can be formed without using such an ingredient, it can offer the product adapting an organic EL device very cheaply.

[0007] Moreover, since the conventional color filter layer is the structure where the pigment and the color were distributed in the resin binder, it is usually formed of spreading etc. For this reason, formation of the color filter for every pixel twisted for distinguishing by different color with was very difficult.

[0008] Furthermore, the substrates usually used are hard members, such as glass and Si substrate. For this reason, it had become a serious failure, when curvature tended to be given to the screen or it was going to obtain a thinner screen taking advantage of the special feature of the organic EL device which is a thin film.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can fully demonstrate the description of the organic EL device which is a thin film emitter, and it is high-definition and they are low cost and realizing the good organic electroluminescence display of the yield.

[0010]

[Means for Solving the Problem] That is, the above-mentioned purpose is attained by the following configurations.

On the substrate which has flexibility, (1) A color filter layer and a barrier layer, Have a hole impregnation electrode and a cathode one by one, and it has the organic layer which participates in a luminescence function inter-electrode [these]. At least between said organic layer and a hole impregnation electrode or to either between an organic layer and a cathode In the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which blocks an electron while having the flow pass for conveying a hole Or it is the organic electroluminescence display in which it has either of the inorganic electron injection transportation layers of high resistance which block a hole while having the flow pass for conveying an electron, and said color filter layer is formed by vacuum deposition.

(2) On the substrate which has flexibility, it has a cathode, a hole impregnation electrode, and a color filter layer one by one. It has the organic layer which participates in a luminescence function inter-electrode [these]. At least between said organic layer and a hole impregnation electrode or to either between an organic layer and a cathode In the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which blocks an electron while having the flow pass for conveying a hole Or it is the organic electroluminescence display in which it has either of the inorganic electron injection transportation layers of high resistance which block a hole while having the flow pass for conveying an electron, and said color filter layer is formed by vacuum deposition.

(3) The above to a filter layer is the above (1) or the organic electroluminescence display of (2) currently formed with the pigment.

(4) The thickness of said color filter layer is one organic electroluminescence display of above-mentioned (1) - (3) which is 2000nm or less.

(5) Said vacuum deposition is one organic electroluminescence display of above-mentioned (1) - (4) which is mask vacuum deposition.

(6) Said substrate is one organic profit EL display of above-mentioned (1) - (5) currently formed with the resin ingredient.

(7) the thickness of said substrate -- 50-1000 micrometers it is -- one organic electroluminescence display of above-mentioned (1) - (6).

(8) The luminescence light obtained from a luminous layer is one organic electroluminescence display of above-mentioned (1) - (7) which is white luminescence which has the continuous emission spectrum with a wavelength of 450-650nm at least.

(9) One organic electroluminescence display of above-mentioned (1) - (8) which has the resin seal structure.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The organic electroluminescence display of this invention on the substrate which has flexibility A color filter layer, Have a barrier layer, and a hole impregnation electrode and an electron injection electrode one by one, and it has the organic layer which participates in a luminescence function inter-electrode [these]. At least between said organic layer and a hole impregnation electrode or to either between an organic layer and a cathode In the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which blocks an electron while having the flow pass for conveying a hole Or while having the flow pass for conveying an electron, it has either of the inorganic electron injection transportation layers of high resistance which block a hole, and said color filter layer is formed by vacuum deposition. Or you may be the so-called reverse laminating which carried out the laminating of the electron injection electrode to the substrate side.

[0012] Thus, by forming a color filter layer with vacuum deposition, thickness of a color filter layer can be made very thin, and the function of the organic EL device as a thin film light emitting device can fully be demonstrated. Moreover, since a filter layer can be formed without using expensive resist material, the cost of an organic electroluminescence display can be reduced, and since any components other than a pigment moreover are not contained, the high filter of color purity can be formed. Moreover, since a color filter layer is formed with a flat thin film, an overcoat layer can become unnecessary, a production process can decrease, a manufacture man day can be shortened, and cost can be reduced further. Moreover, by using mask vacuum deposition, a coating division in three primary colors can be performed very easily, and the filter for a full color display can be arranged also in a small pixel area.

[0013] 2000nm or less of thickness of a color filter layer is about 300-600nm especially preferably. If the thickness of a color filter layer is too thin, the function as a color filter layer will fall. Conversely, if thickness is too thick, while a membrane formation process will take time amount too much, the thickness of the whole component becomes thick and it becomes easy to produce the problem of a stage piece etc.

[0014] What is necessary is to adjust the property of a color filter according to the light in which an organic EL device emits light that what is necessary is to choose a suitable thing suitably and just to use it for a color filter layer out of the ingredient which can be formed with vacuum deposition, and just to optimize ejection effectiveness and color purity. An organic pigment is desirable and, specifically, a polycyclic type pigment or an azo pigment is desirable especially.

[0015] A phthalocyanine system, an anthraquinone system, perylene and a peri non

system, a thioindigo system, the Quinacridone system, a dioxazine system, an isoindolinone system, a kino FUTARON system, etc. are mentioned, and the mixture of said Quinacridone system and phthalocyanine system is desirable as a polycyclic type pigment as a filter of a phthalocyanine system and a green system as a filter of the Quinacridone system and a blue system as a filter of a red system also in these.

[0016] As an azo pigment, insoluble azo pigment is desirable and disazo pigments, such as monoazo pigments, such as a beta-naphthol system, the Naphthol AS system, and an acetoacetic-acid aryl amide system, an acetoacetic-acid aryl amide system, and a pyrazolone system, are desirable.

[0017] Moreover, if the ingredient which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out light absorption is used together, the contrast of the lightfastness and a display of a component will also improve.

[0018] Although vacuum deposition is used for formation of a color filter layer, especially mask vacuum deposition is desirable. When using vacuum deposition, the above-mentioned color filter ingredient is evaporated directly, and membranes are made to form.

[0019] Considering as the degree of vacuum below 10^{-4} Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is $0.01 - 1$ nm/sec. Considering as extent is desirable.

[0020] When using vacuum evaporation technique for formation of a color filter layer and making two or more compounds contain, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0021] As a substrate ingredient, especially if it has flexibility, it cannot limit, and it can decide suitably according to the quality of the material of the electrode of the organic electroluminescence structure which carries out a laminating etc. For example, it may be opaque and the transparence of metallic materials, such as stainless steel (SUS) and aluminum, a quartz, resin, etc. thru/or a translucent ingredient, or the thing that performed insulating processing of scaling etc. to metal sheets, such as ceramics, such as an alumina, and stainless steel, in this case can be used. Moreover, as desirable resin, resin ingredients, such as thermoplastic polyester resin, such as thermosetting resin, such as phenol resin, a polycarbonate, and polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polybutylene naphthalate (PBN), polyamidoimide, polyimide, and the poly aryl ether nitril (PEN), can be used.

[0022] A resin ingredient metallurgy group ingredient is desirable also especially in

these. although it changes also with ingredients as thickness of a substrate -- desirable -- 50-1000 micrometers especially -- 200-500 micrometers it is .

[0023] When a color filter layer turns into a substrate layer (i.e., when formed between a substrate and the organic electroluminescence structure), it is desirable to form a barrier layer between a color filter layer and an electrode. By forming a barrier layer, a color filter layer can be protected from etching in the case of patterning of an electrode, a penetrant remover, etc. Moreover, it is desirable to form a barrier layer so that the color filter layer formed on the hole impregnation electrode may be covered in the so-called reverse laminating configuration. In this case, a barrier layer prevents moisture and gas and prevents that the organic electroluminescence structure is corroded and polluted. Moreover, you may form between a color filter layer and an electrode as occasion demands, and may omit.

[0024] a refractive index [in / preferably / a barrier layer is preferably formed of silicon oxide, and / 632nm] -- 1.40-1.55 -- it is 1.44-1.48 more preferably. If a refractive index is higher than this, the barrier property to the component in an organic layer will be lost. If low, the barrier property to moisture etc. will be lost.

[0025] a barrier layer -- except for SiOx -- as SiNy -- good -- further -- as an unescapable impurity -- C, Ar, etc. -- less than [0.5wt%] -- you may contain. in order [moreover,] to make the stress in the film ease -- H -- less than [30at%] -- you may contain.

[0026] As for x of SiOx, it is desirable 1.8-2.2, and that it is especially 1.90-2.05. As for y of SiNy, it is desirable that it is 0.1-0.5. With [x and y] such values as the average of the whole barrier layer, the value of x and y may have inclination in the thickness direction.

[0027] The average surface roughness (Ra) of a barrier layer front face has desirable 2-50nm. Moreover, the maximum surface roughness (Rmax) has desirable 10-50nm. If membranous surface smoothness worsens on a barrier layer front face, it will become the factor which current leak and a dark spot generate. Therefore, it is desirable to make into above-mentioned within the limits average surface roughness (Ra) of the interface which chooses suitable membrane formation conditions, suppresses abnormality grain growth, and touches a hole impregnation electrode, and the maximum surface roughness (Rmax).

[0028] Moreover, as for the permeability of the luminescence light of a barrier layer, it is desirable that it is 80% or more. When permeability becomes low, the luminescence from a luminous layer itself declines and there is an inclination for brightness required as a light emitting device to no longer be obtained.

[0029] Moreover, especially although the thickness of a barrier layer will not be restricted especially if it is within the limits of the above, it is desirable that it is

10-30nm 5-50nm.

[0030] Although the film containing this SiOx can be formed by a plasma-CVD method etc., it is desirable to form membranes by the spatter. Especially in order to form the above film, the RF spatter which used RF power source is desirable. By the plasma-CVD method, barrier property [as opposed to / possibility that hydrogen will mix into the film with reactant gas is high, and / moisture] may deteriorate by it.

[0031] When forming membranes using a spatter, the inert gas used for the usual sputtering system can be used for sputtering gas. It is desirable to use Ar, Kr, Xe, or the mixed gas containing at least one or more sorts of these gas especially.

[0032] When using Ar, Kr, or Xe for sputtering gas as main sputtering gas, especially the product of the distance between substrate targets has the desirable range of 30 - 50 Pa-cm 20 to 60 Pa-cm. Although a desirable result can be obtained even if it will use which sputtering gas, if it is this condition, it is desirable to use especially Ar.

[0033] As a spatter, it is desirable to use RF spatter. The power of RF sputtering system is 10 - 100 W/cm². The range is desirable. 13.56MHz of a frequency is desirable. A membrane formation rate has desirable 5-50nm range for /. The pressure under membrane formation has the desirable range of 0.1-1Pa.

[0034] As for the organic EL device of this invention, it is desirable to have the inorganic electron injection transportation layer of high resistance between the following luminous layer and the cathode which is one electrode.

[0035] Thus, it has electronic flow pass, and while an electron can be efficiently poured in to a luminous layer and luminous efficiency improves by arranging the inorganic electron injection transportation layer of high resistance which can block a hole between an organic layer and an electron injection electrode (cathode), driver voltage falls. By using such an inorganic electron injection transportation layer of high resistance, thickness of the whole organic EL device can be made thin, and thin-film-izing and the thin film with thickness thin conjointly very of a color filter layer can be obtained.

[0036] Moreover, an electron can be efficiently poured in from an electron injection electrode to the organic layer by the side of a luminous layer by doing 0.2-40 mol% content of the 2nd component of the desirable inorganic electron injection transportation layer of high resistance to all components, and forming electric conduction pass. And the migration of a hole to an electron injection electrode from an organic layer can be controlled, and the recombination of the hole in a luminous layer and an electron can be made to perform efficiently. Moreover, it can consider as the organic EL device having the merit which an inorganic material has, and the merit which an organic material has. To the component which has the conventional organic

electron injection layer, or the brightness beyond it is obtained, moreover, since thermal resistance and weatherability are high, the organic EL device of this invention has a long life, and there are also less leak and generating of a dark spot than the conventional thing. Moreover, a manufacturing cost can also be reduced not only by the comparatively expensive organic substance but by the thing for which an inorganic material with easy manufacture is also used that it is cheap and easy to receive.

[0037] The resistivity is especially desirable and the inorganic electron injection transportation layer of high resistance is 1×10^3 to 1×10^8 ohm-cm. It is Ω -cm. By making the resistivity of the inorganic electron injection transportation layer of high resistance into the above-mentioned range, electron injection effectiveness can be raised by leaps and bounds, with high electronic block nature maintained. It can ask for the resistivity of the inorganic electron injection transportation layer of high resistance also from sheet resistance and thickness.

[0038] Preferably the inorganic electron injection transportation layer of high resistance as the 1st component 4eV or less of work functions, One or more sorts of alkali metals which are 1-4eV more preferably and are preferably chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, and Fr, Or the oxide of either one or more sorts of alkaline-earth-metal elements preferably chosen from Mg, calcium, and Sr or one or more sorts of lanthanoids system elements which are preferably chosen from La and Ce is contained. Also in these, lithium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, and cerium oxide are especially desirable. The mixing ratio in the case of mixing and using these is arbitrary. Moreover, it is desirable that lithium oxide contains more than 50 mol% by Li₂O conversion in such mixture.

[0039] The inorganic electron injection transportation layer of high resistance contains one or more sorts of elements further chosen from Zn, Sn, V, Ru, Sm, and In as the 2nd component. the content of the 2nd component in this case -- desirable -- 0.2 - 40 mol% -- it is 1 - 20 mol% more preferably. If there are few contents than this, an electron injection function will fall, and if a content exceeds this, a hole block function will fall. When using two or more sorts together, as for a total content, it is desirable to make it the above-mentioned range. The 2nd component may be in the condition of an oxide also in the state of a metallic element.

[0040] By making the 2nd conductive (low resistance) component contain in the 1st component which is high resistance, conductive material comes to exist in the shape of an island in the insulating matter, and it is thought that the hopping pass for electron injection is formed.

[0041] Although the oxide of the 1st component of the above is usually stoichiometric composition (stoichiometric composition), from now on, it may be deflected somewhat

and may serve as nonstoichiometric composition (non-stoichiometry). Moreover, the 2nd component exists as an oxide and its same is usually said of this oxide.

[0042] Ne, Ar, Kr, Xe, etc. which are elsewhere used for the inorganic electron injection transportation layer of high resistance as an impurity at H or sputtering gas -- a total of 5 -- less than [at%] -- you may contain.

[0043] In addition, with such a presentation as the average of the inorganic whole electron injection transportation layer of high resistance, it may not be uniform and is good also as structure of having a concentration gradient in the direction of thickness.

[0044] The inorganic electron injection transportation layer of high resistance is usually an amorphous state.

[0045] As thickness of the inorganic electron injection transportation layer of high resistance, about 0.2-20nm is especially preferably desirable 0.2-30nm. Even if an electron injection layer is thinner than this and it is thick, it becomes impossible to fully demonstrate the function as an electron injection layer.

[0046] A spatter is desirable although various kinds of physical or chemical thin film formation approaches, such as a spatter and vacuum deposition, etc. can be considered as the manufacture approach of the above-mentioned inorganic electron injection transportation layer of high resistance. Especially, the plural spatters which carry out the spatter of the target of the 1st component of the above and the 2nd component separately are desirable. The suitable spatter for each target can be used by making it plural spatters. Moreover, when considering 1 yuan as a spatter, the mixed target of the 1st component and the 2nd component may be used.

[0047] When forming the inorganic electron injection transportation layer of high resistance by the spatter, the pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1-1Pa. The inert gas used for the usual sputtering system, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, etc., can be used for sputtering gas. Moreover, it is N₂ by the need. You may use. As an ambient atmosphere at the time of a spatter, it adds to the above-mentioned sputtering gas, and is O₂. It may mix about 1 to 99%, and a reactant spatter may be performed.

[0048] The RF spatter using RF power source as a spatter, DC spatter, etc. can be used. As power of a sputtering system, it is 2 0.1-10W/cm by RF spatter preferably. The range is desirable and a membrane formation rate is 0.5 - 10 nm/min, especially 1 - 5 nm/min. The range is desirable.

[0049] As substrate temperature at the time of membrane formation, it is about room temperature (25 degrees C) -150 degree C.

[0050] Furthermore, as for the organic EL device of this invention, it is desirable to have

the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance between the above-mentioned luminous layer and the hole impregnation electrode which is an electrode of another side.

[0051] Thus, it has the flow pass of a hole, and while a hole can be efficiently poured in to a luminous layer and luminous efficiency improves further by arranging the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which can block an electron between an organic layer and a hole impregnation electrode, driver voltage also falls. By using such an inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, thickness of the whole organic EL device can be made thin, and thin-film-izing and the thin film with thickness thin conjointly very of a color filter layer can be obtained.

[0052] As a principal component of the desirable inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, moreover, silicon, The oxide of metals, such as germanium, or semimetal is used. To this 4.5eV or more of work functions, A hole can be efficiently poured in from a hole impregnation electrode to the organic layer by the side of a luminous layer by making any one or more sorts of a 4.5-6eV metal, semimetals and/or these oxides, carbide, a nitride, a silicide, and the boride contain preferably, and forming electric conduction pass. And the migration of an electron to a hole impregnation electrode from an organic layer can be controlled, and the recombination of the hole in a luminous layer and an electron can be made to perform efficiently. Moreover, it can consider as the organic EL device having the merit which an inorganic material has, and the merit which an organic material has. To the component which has the conventional organic hole impregnation layer, or the brightness beyond it is obtained, moreover, since thermal resistance and weatherability are high, the organic EL device of this invention has a long life, and there are also less leak and generating of a dark spot than the conventional thing. Moreover, a manufacturing cost can also be reduced not only by the comparatively expensive organic substance but by the thing for which an inorganic material with easy manufacture is also used that it is cheap and easy to receive.

[0053] The resistivity is especially desirable and the inorganic hole impregnation transportation layers of high resistance are $1 \times 10^3 - 1 \times 10^8$ ohm·cm one to 1×10^{11} ohm·cm. By making the resistivity of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance into the above-mentioned range, hole injection efficiency can be raised by leaps and bounds, with high electronic block nature maintained. It can ask for the resistivity of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance also from sheet resistance and thickness. In this case, sheet resistance can be measured

by 4 terminal method etc.

[0054] the ingredient of a principal component -- the oxide of silicon and germanium -- it is -- desirable -- $O_y (Si_{1-x}Ge_x)$ -- setting -- $0 \leq x \leq 1$ and $1.7 \leq y \leq 2.2$ -- it is $1.7 \leq y \leq 1.99$ preferably. Silicon oxide or a germanium dioxide is sufficient as the principal component of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, and those mixed thin films are sufficient as it. Even if y is larger than this and it is small, a hole impregnation function tends to fall. What is necessary is just to investigate a presentation by Rutherford back scattering, a chemical analysis, etc.

[0055] As for the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, it is desirable to contain the oxide, the carbide, the nitride, the metaled silicide, and metaled (for semimetal to be included) boride of 4.5eV or more of work functions further in addition to a principal component. 4.5eV or more of work functions, it is desirable, a 4.5-6eV metal is desirable, and they are two or more sorts again either [one sort of] Au, Cu, Fe, nickel, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd and Co. Generally these exist in the form of an oxide as a metal. Moreover, you may be these carbide, a nitride, a silicide, and boride. The mixing ratio in the case of mixing and using these is arbitrary. these contents -- desirable -- 0.2 - 40 mol% -- it is 1 - 20 mol% more preferably. If there are few contents than this, a hole impregnation function will fall, and if a content exceeds this, an electronic block function will fall. When using two or more sorts together, as for a total content, it is desirable to make it the above-mentioned range.

[0056] The oxide of the above-mentioned metal or a metal (semimetal is included), carbide, a nitride, a silicide, and boride are usually distributed in the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance. As a particle size of a particulate material, it is usually about 1-5nm. It is thought that the hopping pass for conveying a hole through the principal component of high resistance among the particulate materials which are this conductor is formed.

[0057] Ne, Ar, Kr, Xe, etc. which are elsewhere used for the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance as an impurity at H or sputtering gas -- a total of 5 -- less than [at%] -- you may contain.

[0058] In addition, with such a presentation as the average of the inorganic whole hole impregnation transportation layer of high resistance, it may not be uniform and is good also as structure of having a concentration gradient in the direction of thickness.

[0059] The inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance is usually an amorphous state.

[0060] As thickness of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, about 5-30nm is especially more preferably desirable 1-100nm 0.3-100nm

preferably. Even if the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance is thinner than this and it is thick, it becomes impossible to fully demonstrate the function as a hole impregnation layer.

[0061] A spatter is desirable although various kinds of physical or chemical thin film formation approaches, such as a spatter and vacuum deposition, etc. can be considered as the manufacture approach of the above-mentioned inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance. Especially, the plural spatters which carry out the spatter of the targets, such as the above-mentioned principal component, a metal, or a metallic oxide, separately are desirable. The suitable spatter for each target can be used by making it plural spatters. Moreover, when considering 1 yuan as a spatter, a presentation may be adjusted by arranging wafers, such as the above-mentioned metal or a metallic oxide, and adjusting both surface ratio suitably on the target of a principal component.

[0062] When forming the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance by the spatter, the pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1-1Pa. The inert gas used for the usual sputtering system, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, etc., can be used for sputtering gas. Moreover, N₂ may be used as occasion demands. In addition to the above-mentioned sputtering gas, as an ambient atmosphere at the time of a spatter, O₂ may be mixed about 1 to 99%, and a reactant spatter may be performed.

[0063] The RF spatter using RF power source as a spatter, DC spatter, etc. can be used. As power of a sputtering system, the range of 2 is preferably desirable cm 0.1-10W /at RF spatter, and a membrane formation rate is 0.5 - 10 nm/min, especially 1 - 5 nm/min. The range is desirable.

[0064] As substrate temperature at the time of membrane formation, it is about room temperature (25 degrees C) -150 degree C.

[0065] By having the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, thermal resistance and weatherability of the organic EL device of this invention improve, and it can attain reinforcement of a component. Moreover, it is cheap, and since not a comparatively expensive organic substance but the inorganic material which is easy to come to hand is used, manufacture becomes easy and a manufacturing cost can be reduced. Furthermore, connectability with the electrode which is the inorganic material which had the problem conventionally also becomes good. For this reason, generating of leakage current and generating of a dark spot can be suppressed.

[0066] Moreover, in addition to the inorganic electron injection transportation layer of high resistance, in addition to an organic electronic transportation layer and the

inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, the organic EL device of this invention may have an organic hole transportation layer as an organic layer in addition to the following luminous layer. The inorganic electron injection transportation layer of these quantities resistance and the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance are [that what is necessary is just to have either at least] good to have both sides preferably.

[0067] It is desirable to use the following electron injection transportability ingredient and a hole impregnation transportability ingredient for the electronic transportation layer which consists of an organic material, and a hole transportation layer.

[0068] As a compound of electron injection transportability, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3). Moreover, it is also desirable to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative.

[0069] Quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or the derivative of those, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for an electron injection transportability compound.

[0070] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound of hole impregnation transportability, for example, the triphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transportability compound, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0071] The various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole impregnation transportability compound. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort. What is necessary is to make it another layer, to carry out a laminating or just to mix, when using two or more sorts together.

[0072] Although the thickness of an organic hole transportation layer and especially the

thickness of an electron injection transportation layer are not restricted and change also with formation approaches, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm. When preparing the impregnation layer and transportation layer of a hole, as for 1nm or more and a transportation layer, it is [an impregnation layer] desirable to be referred to as 1nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 500nm and a transportation layer.

[0073] A luminous layer consists of one kind which participates in a luminescence function at least, or two kinds or more of organic compound thin film, or its cascade screen. The luminous layer in this invention is a luminous layer from which white luminescence is obtained preferably. Especially in an organic EL device with typical white luminescence, it says at least that the 400-700nm continuous emission spectrum is obtained the wavelength of 450-650nm. In this case, although it sees a grade, if luminescence light is obtained in this invention in the above-mentioned wavelength band and it is [which has the strength of luminescence reinforcement all over a luminescence wavelength band], it will consider as white luminescence. Even what is obtained from a single luminous layer compounds the luminescence light of two or more luminous layers, and white luminescence may be obtained.

[0074] In this invention, preferably, a luminous layer shall consider as two-layer and shall have the structure where the dopant which is a fluorescent material was doped by the host substance, respectively. A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic impregnation functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of a hole and an electron generate an exciton. It is desirable to use a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically. Moreover, a luminous layer is made two-layer, by making the fluorescent material which has luminescence wavelength preferably different, respectively dope, a large luminescence wavelength band can be secured or the degree of freedom of the color of the luminescent color can be made large. By making an emission band region large, it can combine with the color conversion film using this, a fluorescent material, etc., a color filter, etc., and a full color display and white luminescence can be obtained easily. Moreover, the various luminescent color and white luminescence can be obtained also with the combination of the luminescent color of a luminous layer. In addition, if a luminous layer increases more than two-layer, the injection efficiency of the electron/hole to each luminous layer will fall, and luminous efficiency will fall remarkably.

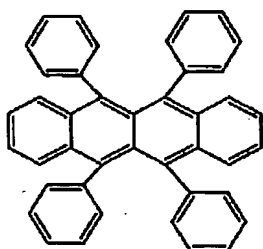
[0075] The luminous layer of the organic EL device of this invention is made to contain as a dopant the fluorescence matter which is the compound which has photogenesis. At

least one or more sorts chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, a rubrene system, a coumarin system, the Quinacridone system, and a dicyano methyl pyran system, as such fluorescence matter, for example are mentioned.

[0076] There are some which are shown below as a desirable example of such a compound.

[0077]

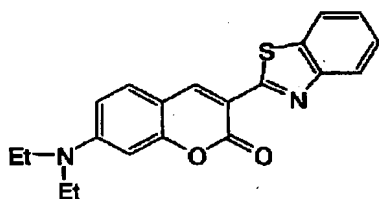
[Formula 1]



ルブレン

[0078]

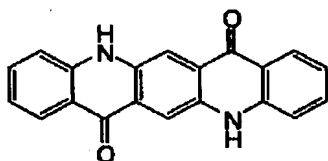
[Formula 2]



クマリン6

[0079]

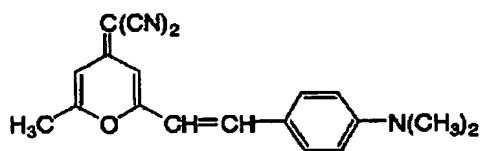
[Formula 3]



キナクリドン

[0080]

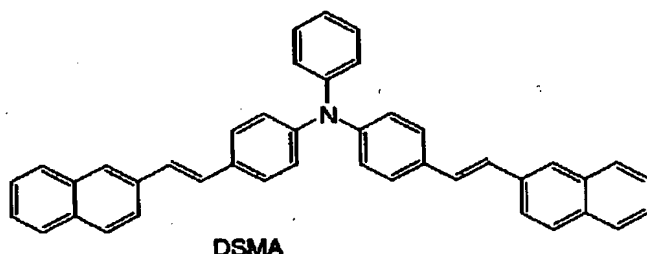
[Formula 4]



4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-
4H-ピラン [DCM]

[0081]

[Formula 5]

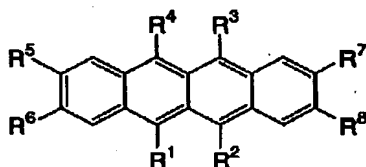


[0082] Moreover, apart from this, a naphthacene system compound which is indicated by Japanese Patent Application No. No. 137505 [ten to], Japanese Patent Application No. No. 124971 [11 to], and said 125044 numbers according to these people in addition to this is also desirable. By using together especially with said compound, the life of a component can be raised by leaps and bounds.

[0083] A naphthacene system compound has the basic frame preferably expressed with the following type (III).

[0084]

[Formula 6]



[0085] The inside of a formula (III), and R1 -R4 Either the alkyl group which has unsubstituted or a substituent, an aryl group, the amino group, a heterocycle radical and an alkenyl radical are expressed, respectively. Moreover, they are either an aryl group, the amino group, a heterocycle radical and an alkenyl radical preferably.

[0086] R1 -R4 As an aryl group expressed, you may be the thing of a monocycle or many rings, and the condensed ring and a ring set are also included. The number of total carbon may have the desirable thing of 6-30, and you may have the substituent.

[0087] R1 -R4 As an aryl group expressed, they are a phenyl group, a tolyl group (o-, m-, p-), a pyrenyl radical, a peri RENIRU radical, a koro NENIRU radical, a naphthyl group (1- and 2-), an anthryl radical, a biphenyl (o-, m-, p-) radical, a terphenyl radical, a phenan tolyl group, etc. preferably.

[0088] R1 -R4 As an amino group expressed, any are sufficient as an alkylamino radical, an arylamino radical, the aralkyl amino group, etc. As for these, it is desirable to have aliphatic series with 1-6 total carbon and/or the aromatic series ring of one to 4 ring. Specifically, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, a dibutylamino radical, a diphenylamino radical, a ditolylamino radical, the bis-JIFENIRU amino group, the bis-naphthyl amino group, etc. are mentioned.

[0089] R1 -R4 As a heterocycle radical expressed, 5 members which contain O, N, and S as a hetero atom or the aromatic series heterocycle radical of six membered-rings, the condensed multi-ring aroma heterocycle radical of carbon numbers 2-20, etc. are mentioned.

[0090] R1 -R4 You may be an unsubstituted thing although the phenyl alkenyl radical which has a phenyl group in one of the substituents at least (1- and 2-), a diphenyl (1, 2- and 2, and 2-) alkenyl radical, a triphenyl (1, 2, and 2-) alkenyl radical, etc. are desirable as an alkenyl radical expressed.

[0091] As an aromatic series heterocycle radical and a condensed multi-ring aroma heterocycle radical, a thienyl group, a furil radical, a pyrrolyl radical, a pyridyl radical, a quinolyl radical, a quinoxalyl radical, etc. are mentioned, for example.

[0092] R1 -R4 When it has a substituent, it is desirable that at least two of these substituents are either an aryl group, the amino group, a heterocycle radical, an alkenyl radical and an aryloxy radical. About an aryl group, the amino group, a heterocycle radical, and an alkenyl radical, it is above-mentioned R1 -R4. It is the same.

[0093] R1 -R4 As an aryloxy radical used as a substituent, what has an aryl group with 6-18 total carbon is desirable, and is specifically a phenoxy group (o-, m-, p-) etc.

[0094] Two or more sorts of these substituents may form the condensed ring. Furthermore, you may permute and it is the same as that of the above as a desirable substituent in that case.

[0095] R1 -R4 When it has a substituent, it is desirable that the two or more sorts have the above-mentioned substituent at least. It may not be limited especially as the permutation location, and any of meta, Para, and the ortho position are sufficient. Moreover, R1 R4 and R2 R3 You may differ, although it is desirable that it is the same respectively.

[0096] Moreover, R1 -R8 It is the alkyl group in which six or more sorts have at least

five or more sorts of unsubstituted or substituents more preferably, an aryl group, the amino group, an inner alkenyl radical, or an inner heterocycle radical.

[0097] R5, R6, and R7 And R8 Either the alkyl group which may have hydrogen or a substituent, respectively, an aryl group, the amino group and an alkenyl radical are expressed.

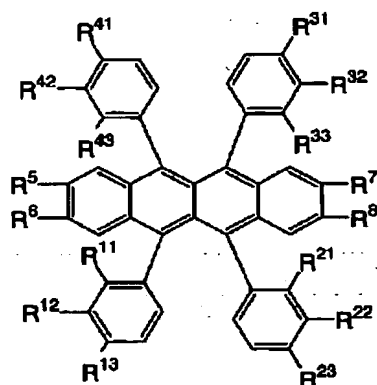
[0098] R5, R6, and R7 And R8 You may have branching, even if the thing of 1-6 has a desirable carbon number and it is a straight chain-like as an alkyl group expressed. As a desirable example of an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group (n, i), (n, i, sec, tert)-butyl, a (n, i, neo, tert)-pentyl radical, etc. are mentioned.

[0099] R5, R6, and R7 And R8 As the aryl group expressed, the amino group, and an alkenyl radical, it is above-mentioned R1 -R4. It is the same as that of a case. Moreover, R5 R6 and R7 Although it is desirable that it is the same respectively as for R8, it may differ.

[0100] Moreover, as for a naphthacene system compound, what has the basic frame expressed with the further following formula (IV) is desirable.

[0101]

[Formula 7]



[0102] R11-R13, R21-R23, R31-R33, and R41-R43 are either hydrogen, an aryl group, the amino group, a heterocycle radical, an aryloxy radical and an alkenyl radical among the above-mentioned formula (IV). Moreover, the thing of these for which it has either an aryl group, the amino group, a heterocycle radical and an aryloxy radical as a substituent at least in 1 group is desirable. These two or more sorts may form the condensed ring. Or when these all are hydrogen, it is R5, R6, and R7. And R8 It is desirable to have an alkyl group or an aryl group in either.

[0103] As a desirable mode of an aryl group, the amino group, a heterocycle radical, and an aryloxy radical, it is above-mentioned R1 -R4. It is the same. Again. Although the

respectively same thing of R41-R43, R21-R23, and R31-R33 is desirable, they may differ.

[R11-R13,]

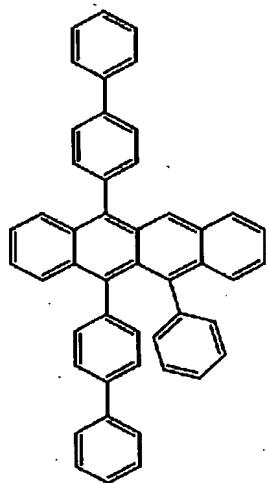
[0104] As an amino group used as the substituent of R11-R13, R21-R23, R31-R33, and R41-R43, any are sufficient as an alkylamino radical, an arylamino radical, the aralkyl amino group, etc. As for these, it is desirable to have aliphatic series with 1-6 total carbon and/or the aromatic series ring of one to 4 ring. Specifically, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, a dibutylamino radical, a diphenylamino radical, a ditolylamino radical, the bis-biphenyl amino group, etc. are mentioned.

[0105] As the condensed ring formed, an indene, naphthalene, an anthracene, a phenanthrene, a quinoline, an iso quinoline, KINOKU sarin, phenazine, an acridine, Indore, a carbazole, phenoxazine, phenothiazin, benzothiazole, benzothiophene, benzofuran, acridone, a benzimidazole coumarin, a flavone, etc. can be mentioned, for example.

[0106] There are some which are shown below as a desirable example of such a compound.

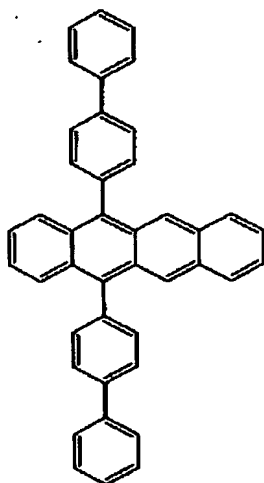
[0107]

[Formula 8]



[0108]

[Formula 9]



[0109] As for these fluorescent materials, it is desirable that what has the luminescence wavelength from which at least one or more sorts differed in each luminous layer, respectively contains.

[0110] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself. As for the content of the dopant in the luminous layer in such a case, it is desirable to consider as further 0.1 - 15wt% 0.01 - 20wt%. moreover, the content of the compound which has said tetracene frame in a luminous layer -- 0.01 - 10wt%, and further 0.1 - 5wt % it is -- things are desirable.

[0111] The host substance of the luminous layer is carried out, and it has a hole transportability compound or an electron injection transportability compound, or is taken as these mixolimnions.

[0112] In a mixolimnion, since the hopping conduction pass of a carrier is made, each carrier moves in the inside of the matter superior in polarity, are hard coming to happen, an organic compound stops being able to receive a damage easily, and reverse polar carrier impregnation has the advantage that a component life is extended. While being able to change the luminescence wavelength property which the mixolimnion itself has by making such a mixolimnion contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence reinforcement can be raised and the stability of a component can be raised.

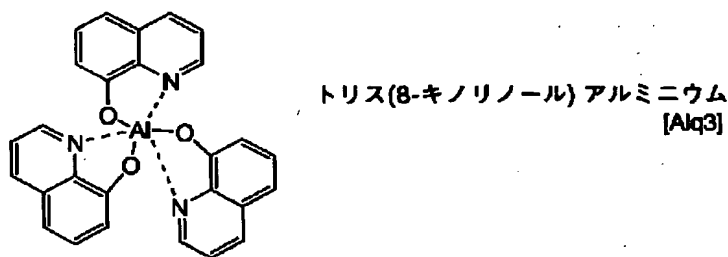
[0113] What is necessary is just to choose respectively the hole transportability compound and electronic transportability compound which are used for the host substance of a luminous layer from the compound for the below-mentioned hole impregnation transportation layers, and the compound for electron injection transportation layers. It is desirable to use the amine derivative which had strong

fluorescence as a compound for hole transportation layers especially, for example, the triphenyl diamine derivative which is a hole transportation ingredient.

[0114] As a compound of electron injection transportability, it is desirable to use the tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3) of a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially the following structure. Moreover, a phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative can also be used.

[0115]

[Formula 10]

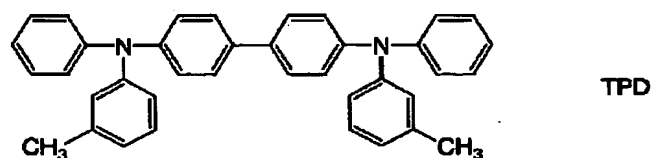


[0116] The amine derivative which had strong fluorescence as a hole transportability compound, for example, the tetra-aryl BENJISHIN compound which is a hole transportation ingredient, (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. can be mentioned. A thoria reel amine polymer (ATP) as especially shown in a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD) and Japanese Patent Application No. No. 358416 [eight to] is desirable.

[0117] There are some which are shown below as a desirable example of a triphenyl diamine derivative.

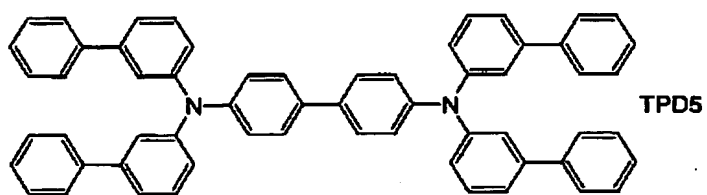
[0118]

[Formula 11]



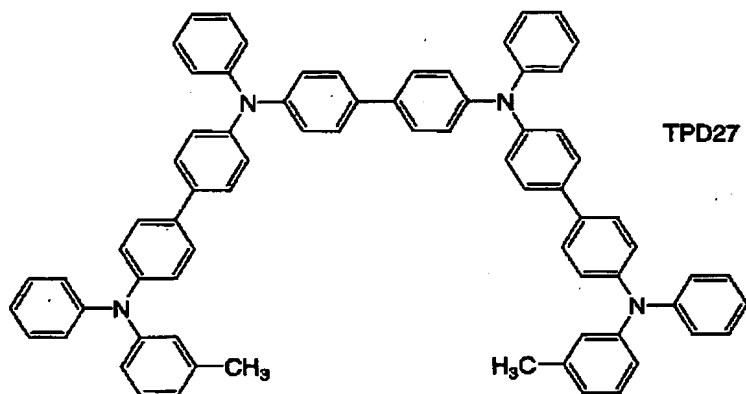
[0119]

[Formula 12]



[0120]

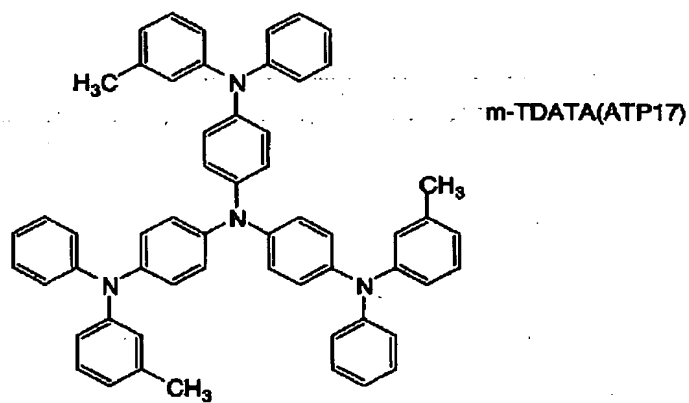
[Formula 13]



[0121] There are some which are shown below as a desirable example of a thoria reel amine polymer.

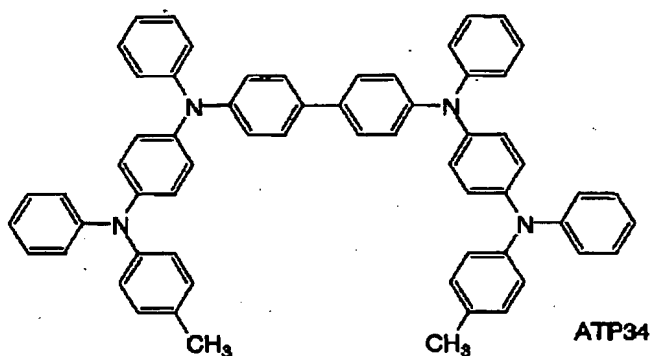
[0122]

[Formula 14]



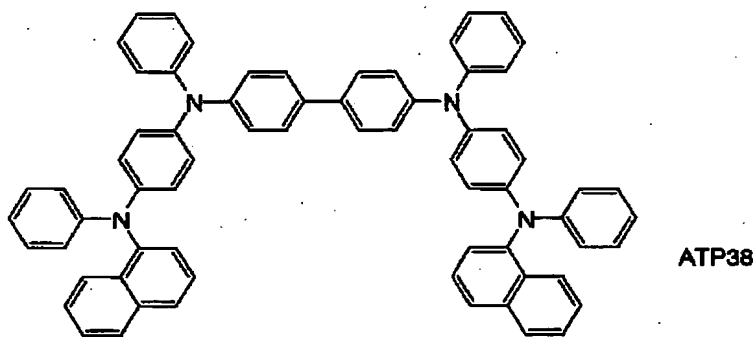
[0123]

[Formula 15]



[0124]

[Formula 16]



[0125] although the mixing ratio in this case is determined by taking into consideration each carrier mobility and carrier concentration -- general -- the weight ratio of a hole impregnation transportability compound / electron injection transportability compound -- desirable -- 1 / 99 - 99/1 -- it is more preferably desirable to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 - 80/20, further 40 / 60 to 60/40 especially.

[0126] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation as the formation approach of a mixolimnion is desirable, when vapor pressure (evaporation temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixolimnion to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in the shape of an island. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent material, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0127] It is desirable to carry out from the thickness equivalent to one layer of molecular layers to under the thickness of a luminous layer, as for the thickness for one layer of

luminous layers, it is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0128] Especially although especially the thickness of the whole luminous layer is not limited but it changes also with formation approaches, it is usually desirable to be referred to as 10-300nm about 5-500nm.

[0129] What is necessary is just to make it into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of an organic hole transportation layer and an electronic transportation layer is based on the design of recombination / luminescence field. As for a hole impregnation layer and a hole transportation layer, it is desirable to be referred to as 1nm or more, respectively. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 500nm and a transportation layer.

[0130] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a luminous layer, a hole transportation layer, and an electronic transportation layer, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of an electron and a hole will also fall remarkably.

[0131] Considering as the degree of vacuum of 10^{-4} or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is $0.01 - 1$ nm/sec. Considering as extent is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low or generating and growth of a dark spot can be controlled.

[0132] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0133] As for a hole impregnation electrode material, what can pour in a hole efficiently to a hole impregnation layer etc. is desirable, and its matter which is 4.5eV - 5.5eV of work functions is desirable. Specifically, what considered either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In_2O_3), the tin oxide (SnO_2) and a

zinc oxide (ZnO) as the main presentation is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. In ZnO Receiving SnO_2 Further 5 - 12wt% of a mixing ratio is desirable 1 - 20wt%. Moreover, In ZnO in IZO The mixing ratio of receiving ZnO is usually about 12-32wt%.

[0134] The hole impregnation electrode may contain silicon oxide (SiO_2) in order to adjust a work function. The content of silicon oxide (SiO_2) is SiO_2 to ITO. About 0.5 - 10% is desirable at a mol ratio. SiO_2 The work function of ITO increases by containing.

[0135] As for especially the electrode of the side which takes out light, it is desirable that a luminescence wavelength band and light transmittance [especially usually as opposed to each luminescence light 400-700nm] are 90% or more 80 more% or more 50% or more. If permeability becomes low too much, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about brightness required as a light emitting device.

[0136] Especially the thickness of an electrode has the desirable range of 50-300nm 50-500nm. Moreover, although especially a limit does not have the upper limit, if not much thick, the worries about decline in permeability, exfoliation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effectiveness is not acquired but there is a problem also in respect of the film reinforcement at the time of manufacture etc.

[0137] In combination with an inorganic electron injection transportation layer, since the cathode (electron injection electrode) does not need to have electron injection nature with a low work function, it does not need to be limited especially and the usual metal can be used for it. Especially, metallic elements chosen from aluminum, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd and nickel, especially aluminum and Ag, such as one sort or two etc. sorts, are desirable in respect of conductivity or the ease of treatment.

[0138] What is necessary is just to set preferably 50nm or more of thickness of these cathodes thin film to 100nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can give an electron to an inorganic electron injection transportation layer] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 50-500nm.

[0139] What is necessary is just to usually set it to about 50-500nm as thickness of the whole which combined the cathode and the protective layer, although there is especially no limit.

[0140] The following can be used for a cathode if needed as an electrode which has electron injection nature. For example, K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, Sn, Two components which contain them in order to raise metallic element simple substances, such as Zn and Zr, or stability, The alloy system of three components, for example,

Ag-Mg, (Ag:0.1 - 50at%), aluminum-Li (Li:0.01 - 14at%), In-Mg (Mg:50 - 80at%), aluminum-calcium (calcium:0.01 - 20at%), etc. are mentioned.

[0141] What is necessary is just to set especially preferably 0.1nm or more of 0.5nm or more of thickness of the above-mentioned electron injection nature thin film to 1nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 1-500nm.

[0142] Furthermore, in order to prevent degradation of the organic layer of a component and an electrode, it is desirable to close a component with a closure plate etc. In order to prevent permeation of moisture, an adhesive resin layer is used for a closure plate, and it pastes up and seals a closure plate. closure gas -- Ar, helium, and N₂ etc. -- inert gas etc. is desirable. Moreover, the moisture content of this closure gas is 100 ppm. It is 10 ppm more preferably hereafter. It is 1 ppm especially hereafter. It is desirable that it is the following. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually 0.1 ppm. It is extent.

[0143] Although it is plate-like preferably as an ingredient of a closure plate and the transparence thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is mentioned, especially glass and resin material are desirable. As such glass material, although the field of cost to alkali glass is desirable, glass material without surface treatment can use it cheaply with soda glass especially, and it is desirable. As resin material, what was illustrated with the above-mentioned substrate is desirable.

[0144] A closure plate may adjust height using a spacer and may hold it in desired height. As an ingredient of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable.

[0145] In addition, when a crevice is formed in a closure plate, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As desirable magnitude in the case of using it, although it is good in said range, it is 2-8 micrometers especially. The range is desirable.

[0146] Although the stable bond strength can be maintained as adhesives, and it is not limited especially if airtightness is good, it is desirable to use cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive.

[0147] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive mold and a pulse drive mold, it can also usually be considered as an alternating current drive. Applied voltage is usually 2-30V. It considers as extent.

[0148] As shown in drawing 1 , substrate 1 / color filter layer 2 / barrier layer 3 / hole impregnation electrode 4 / inorganic hole impregnation transportation layer 5 / luminous layer 6 of high resistance / inorganic electron injection transportation layer 7 /

cathode 8 of high resistance (electron injection electrode) can consider the organic EL device of this invention as the configuration by which the laminating was carried out one by one. Moreover, as shown in drawing 2, substrate 1 / cathode (electron injection electrode) 8 / inorganic electron injection transportation layer 7 / luminous layer 6 of high resistance / inorganic hole impregnation transportation layer 5 / hole impregnation electrode 4 / color filter layer 2 / barrier layer 3 of high resistance can also consider as the reverse laminating configuration by which the laminating was carried out one by one. With the configuration of drawing 2, an optical ejection side becomes the substrate and hole impregnation electrode side of the opposite side. In this case, the barrier layer 3 may be omitted and may be formed between the hole impregnation electrode 4 and the color filter layer 2. In drawing 1 and 2, the drive power source 9 is connected between the hole impregnation electrode 4 and the cathode 8.

[0149] Moreover, the component of the above-mentioned invention may be put on multistage in the direction of thickness. Such component structure can also perform color tone adjustment and multiple-color-izing of the luminescent color.

[0150] The organic EL device of this invention can be used for various optical application devices, such as repeating installation in the transmission line of optical communication, the others, for example, the optical pickup which makes a note and is used for read-out/writing, as a display, and a photo coupler. [application]

[0151]

[Example] On the <example 1> PET (polyethylene terephthalate) substrate (thickness: 500 micrometers), a copper phthalocyanine blue (blue), the Quinacridone red (red), a copper phthalocyanine blue, and the Quinacridone red (green) were formed with mask vacuum deposition as a blue filter layer, a red filter layer, and a green filter layer, respectively.

[0152] The pressure at the time of vacuum evaporation was set to 1×10^{-4} or less Pa, and the thickness of each filter layer could be 400nm.

[0153] Next, SiO₂ was used for the target and the barrier layer was formed in thickness of 30nm by membrane formation rate 10 nm/min by RF sputter. The sputtering gas at this time is Ar100sccm, and the pressure under membrane formation was set to 0.5Pa. Moreover, temperature was a room temperature and injection power was 5cm between 500W, and a substrate and a target on the frequency of 13.56MHz. The presentation of the barrier layer which formed membranes was SiO_{1.9}.

[0154] Next, membranes were formed and patterning of the ITO transparent electrode (hole impregnation electrode) was carried out so that the pixel (100x100 micrometers per pixel) of 64 dot x7 line might be constituted from 85nm of thickness. And the

substrate with which the hole impregnation electrode by which patterning was carried out was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Then, UV/O₃ It washed.

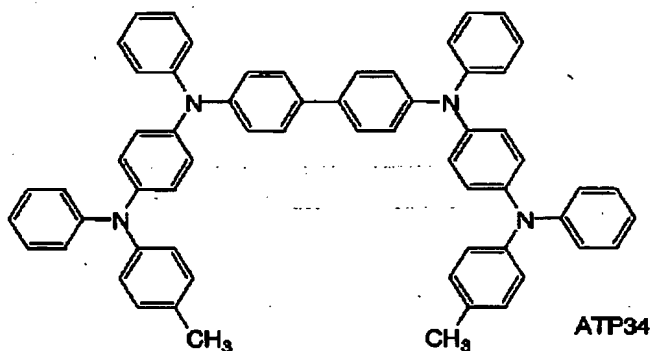
[0155] Subsequently, it fixed to the substrate electrode holder of a sputtering system, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa.

[0156] The pellet of Au of predetermined magnitude has been arranged at the target on this with SiO₂, it used for it, and the inorganic hole impregnation layer of high resistance was formed to 20nm thickness. The sputtering gas at this time is Ar:30sccm and O₂:5sccm, and was set to membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.2-2Pa, and injection power 500W under the room temperature (25 degrees C). The presentation of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which formed membranes was what is carried out 4 mol% content about Au SiO_{1.9}.

[0157] They are N of the following structure, N'-diphenyl-N, N'-screw [N-(4-methylphenyl)-N-phenyl-(4-aminophenyl)]-1, the 1'-biphenyl -4, and 4'-diamine (ATP34), with a reduced pressure condition maintained Evaporation rate 0.2 nm/sec It vapor-deposited to 40nm thickness, and considered as the hole impregnation layer.

[0158]

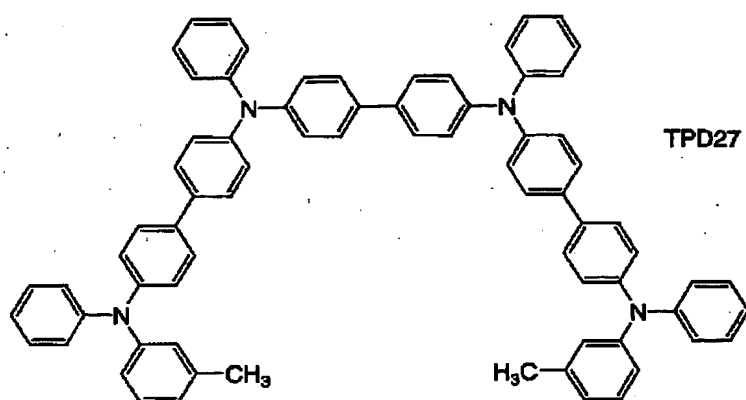
[Formula 17]



[0159] Subsequently, N of the following structure, N'-screw (m-methylphenyl)-N, N'-diphenyl -1, the 1'-biphenyl -4, and 4'-diamine (TPD27) were vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.2 nm/sec, and it considered as the hole transportation layer.

[0160]

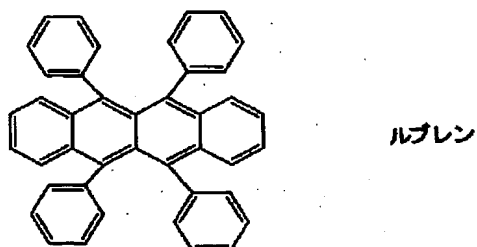
[Formula 18]



[0161] Subsequently, it is TPD27 and Alq3, with reduced pressure maintained. What did the 1 volume % dope of the rubrene of the following structure was vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and was made into the 1st luminous layer what was mixed by 1:1.

[0162]

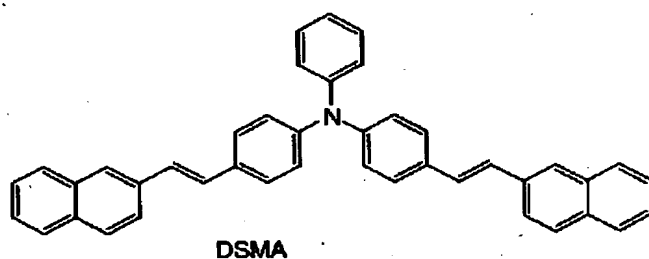
[Formula 19]



[0163] Furthermore, it is TPD27 and Alq3, with reduced pressure maintained. What did the 2.5 volume % dope of DSMA of the following structure was vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and was made into the 2nd luminous layer what was mixed by 1:1.

[0164]

[Formula 20]



[0165] Subsequently, a substrate is moved to a sputtering system and it is RuO₂ to Li₂O. The inorganic electron injection transportation layer of high resistance was formed to 2nm thickness using the target of which 4 mol% mixing was done. The sputtering gas at this time is Ar:30sccm and O₂:5sccm, and was set to membrane formation rate 1 nm/min, working pressure:0.2-2Pa, and injection power:500W under the room temperature (25 degrees C). The presentation of the inorganic electron injection layer which formed membranes was the same as that of a target almost.

[0166] Furthermore, aluminum was vapor-deposited in thickness of 200nm, it considered as the cathode, with reduced pressure maintained, glass closure was carried out at the last, and the organic EL device was obtained.

[0167] Thus, since it is formed by mask vacuum deposition, the obtained organic EL device is 200 micrometers. The filter layer in three primary colors was able to be formed in the pixel of an angle. Moreover, the luminescence light obtained from a luminous layer was the white light of a 400-700nm wavelength band.

[0168] Ten samples of obtained samples are prepared and it is each pixel 10 mA/cm². When it drove to the pattern predetermined by the constant current consistency and the screen was observed by viewing, it has checked that the display screen which was excellent in the expression of a tint and saturation compared with the thing using the conventional color filter was obtained. Moreover, since formation of color resist material and an overcoat became unnecessary, about 30% or more of cost reduction became possible.

[0169] On the 7059 glass substrates by <example 2> Corning, Inc., aluminum was vapor-deposited in thickness of 200nm with the vacuum deposition method, and it considered as the cathode.

[0170] Subsequently, a substrate is moved to a sputtering system and it is RuO₂ to Li₂O. The inorganic electron injection transportation layer of high resistance was formed to 2nm thickness using the target of which 4 mol% mixing was done. The sputtering gas at this time is Ar:30sccm and O₂:5sccm, and was set to membrane formation rate 1 nm/min, working pressure:0.2-2Pa, and injection power:500W under the room temperature (25 degrees C). The presentation of the inorganic electron injection layer which formed membranes was the same as that of a target almost.

[0171] Subsequently, it is TPD27 and Alq₃, with reduced pressure maintained. What did the 2.5 volume % dope of DSMA of the following structure was vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and was made into the 2nd luminous layer what was mixed by 1:1.

[0172] Furthermore, it is TPD27 and Alq₃, with reduced pressure maintained. What did

the 1 volume % dope of the rubrene of the following structure was vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and was made into the 1st luminous layer what was mixed by 1:1.

[0173] The pellet of Au of predetermined magnitude has been arranged at the target on this with SiO₂, it used for it, and the inorganic hole impregnation layer of high resistance was formed to 20nm thickness. The sputtering gas at this time is Ar:30sccm and O₂:5sccm, and was set to membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.2-2Pa, and injection power 500W under the room temperature (25 degrees C). The presentation of the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance which formed membranes was what is carried out 4 mol% content about Au SiO_{1.9}.

[0174] Next, it moved to the sputtering system, and membranes were formed and patterning of the ITO transparent electrode (hole impregnation electrode) was carried out so that the pixel (200x200 micrometers per pixel) of 64 dot x7 line might be constituted from 85nm of thickness.

[0175] Subsequently, a copper phthalocyanine blue (blue), the Quinacridone red (red), a copper phthalocyanine blue, and the Quinacridone red (green) were formed with mask vacuum deposition as a blue filter layer, a red filter layer, and a green filter layer, respectively.

[0176] Next, SiO₂ was used for the target and the barrier layer was formed in thickness of 30nm by membrane formation rate 10 nm/min by RF spatter. The sputtering gas at this time is Ar100sccm, and the pressure under membrane formation was set to 0.5Pa. Moreover, temperature was a room temperature and injection power was 5cm between 500W, and a substrate and a target on the frequency of 13.56MHz. The presentation of the barrier layer which formed membranes was SiO_{1.9}.

[0177] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device was obtained.

[0178] When the obtained organic electroluminescence display was evaluated like the example 1, the almost same result as an example 1 was obtained. Moreover, most damages to the organic EL device accompanying formation of a color filter layer were not seen.

[0179] In the <example 3> examples 1 and 2 the presentation of the inorganic electron injection transportation layer of high resistance The alkali metals of Li₂O to Na, K, Rb, Cs, and Fr, Or the alkaline-earth-metal element of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Ra, Or the same result was obtained even if replaced with the oxide of one or more sorts of elements chosen from the lanthanoids system element of La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu.

[0180] Moreover, it was the same even if replaced with one or more sorts of elements chosen from V, Zn, Sm, and In from Ru.

[0181] In the <example 4> examples 1 and 2, when forming the inorganic hole impregnation layer of high resistance, the pellet of Au of predetermined magnitude has been arranged GeO₂ and on this target at the target, and the inorganic hole impregnation layer of high resistance was formed to 20nm thickness. The sputtering gas at this time is Ar:30sccm and O₂:5sccm, and was set to membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.2-2Pa, and injection power 500W under the room temperature (25 degrees C). The presentation of the inorganic hole impregnation layer which formed membranes was what is carried out 2 mol% content about Au GeO₂.

[0182] Others obtained the organic EL device like the example 1. the obtained organic EL device -- the inside of air -- 10 mA/cm² the place driven by the constant current consistency -- initial brightness -- 880 cd/m² and driver voltages 6 and 9V it was .

[0183] Moreover, when the sheet resistance of the inorganic hole impregnation layer of high resistance was measured by 4 terminal method, 100nm [of thickness] sheet resistance was [cm] 2 100ohms /, and when it was converted into resistivity, it was 1x10⁷ ohm-cm.

[0184] In the <example 5> examples 1 and 2, when forming the inorganic hole impregnation transportation layer of high resistance, changed the target with O₂ flow rate of sputtering gas, and a film presentation, and the presentation of the principal component was set to SiO_{1.7}, SiO_{1.95}, GeO_{1.96}, and SiO_{1.92} germanium 0.5O_{1.92}, and also the organic EL device was produced like the example 1, and when luminescence brightness was evaluated, the almost equivalent result was obtained.

[0185] In the <example 6> examples 1 and 2, even if it replaced the metal of the inorganic hole impregnation layer of high resistance with any one or more sorts or these oxides of Cu, Fe, nickel, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd, and Co, carbide, a nitride, a silicide, and boride from Au, the equivalent result was obtained.

[0186] It sets in the <example 7> example 2, and is a closure plate from a glass plate to a PET (polyethylene terephthalate) film SiO₂ Except having replaced with what gave the coat, about the organic electroluminescence display produced like the example 2, when brightness half line was evaluated with the display of an example 2, it turned out that almost same result is brought, and it has practicality enough even if it uses the closure plate made from PET.

[0187]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the description of the organic EL device which is a thin film emitter can fully be

demonstrated, and the good organic electroluminescence display of the yield can be realized by low cost and high definition.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing the basic configuration of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is the outline sectional view showing other basic configurations (reverse laminating) of the organic EL device of this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Color Filter Layer

3 Barrier Layer

4 Hole Impregnation Electrode

5 Inorganic Hole Impregnation Transportation Layer of High Resistance

6 Luminous Layer (Organic Layer)

7 Inorganic Electron Injection Transportation Layer of High Resistance

8 Cathode (Electron Injection Electrode)

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196172

(P2001-196172A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E 3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	Q 4 K 0 2 9
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A
33/22		33/22	C
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-1366(P2000-1366)

(22) 出願日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

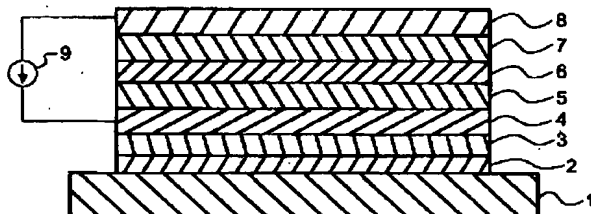
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 薄膜発光体である有機EL素子の特徴を十分に発揮でき、低コストかつ高品位で歩留まりのよい有機EL表示装置を実現する。

【解決手段】 可撓性を有する基板1上にカラーフィルター層2と、バリア層3と、ホール注入電極4と陰電極8とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層6を有し、前記有機層6とホール注入電極4との間には、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層5を有し、前記有機層と電子注入電極との間には、電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層7を有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている構成の有機EL表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 可撓性を有する基板上にカラーフィルター層と、バリア層と、ホール注入電極と陰電極とを順次有し、

これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、少なくとも前記有機層とホール注入電極との間、あるいは有機層と陰電極との間のいずれかには、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層か、あるいは電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層のいずれかを有し、

前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

【請求項2】 可撓性を有する基板上に、陰電極とホール注入電極とカラーフィルター層とを順次有し、

これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、少なくとも前記有機層とホール注入電極との間、あるいは有機層と陰電極との間のいずれかには、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層か、あるいは電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層のいずれかを有し、

前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

【請求項3】 前記からフィルター層は、顔料にて形成されている請求項1または2の有機EL表示装置。

【請求項4】 前記カラーフィルター層の膜厚は、2000nm以下である請求項1～3のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項5】 前記蒸着法は、マスク蒸着法である請求項1～4のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項6】 前記基板は、樹脂材料により形成されている請求項1～5のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項7】 前記基板の厚みは、50～1000 μ mである請求項1～6のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項8】 発光層から得られる発光光は、少なくとも波長450～650nmの連続した発光スペクトルを有する白色発光である請求項1～7のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項9】 樹脂封止構造体を有する請求項1～8のいずれかの有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる有機EL表示装置のフィルター構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m²と極めて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】ところで、このような有機EL素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する場合、例えば、

（1）赤、緑、青の各色の発光層を各画素毎に形成する。

（2）発光層を白色発光とし、カラーフィルター層を用いて青、緑、赤の3元色を得る。

（3）発光層は青色などの単色発光とし、蛍光材料で構成された蛍光変換層、あるいはこれとカラーフィルター層とを組み合わせることでその他の表示色を得る。といった手法が一般的である。

【0004】しかし、発光体自体で複数の発光色を用意する場合、赤色発光の発光層に用いる蛍光材料として適当なものが少なく、色純度の高い赤色が得られ難いという問題がある。しかも、青色発光層の寿命が他の発光層に比べて極端に短いため、発光装置全体の寿命が青色発光層の寿命に支配されてしまう。

【0005】一方、単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを組み合わせるカラーディスプレイとする方法は、単独の有機EL素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。しかし、有機EL構造体上にフォトリソ技術により所定のパターンで蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を設けることは、パターニング技術や有機EL構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機EL構造体を積層すると、段差ができていたので、断切れ（膜の不連続部分）が生じ、配線が繋がれなくて電流が流れないために、有機EL素子として機能しなくなってしまうという問題があった。

【0006】しかも、カラーフィルター層を形成する際に用いられるカラーレジスト材はかなり高価な材料であり、このような材料を用いることなくカラーフィルター層を形成することができれば有機EL素子を応用した製品を極めて安価に提供することができる。

【0007】また、従来のカラーフィルター層は、樹脂

バインダー中に顔料、染料を分散させた構造であるため、通常塗布等により形成される。このため、塗り分けによる画素毎のカラーフィルターの形成は極めて困難であった。

【0008】さらに、通常用いられている基板は、ガラス、Si基板等の硬質部材である。このため、薄膜素子である有機EL素子の特質を生かして表示面に曲率を持たせたり、より薄型の画面を得ようとする場合に大きな障害となっていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄膜発光体である有機EL素子の特徴を十分に発揮でき、低コストかつ高品位で歩留まりのよい有機EL表示装置を実現することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) 可撓性を有する基板上にカラーフィルター層と、バリア層と、ホール注入電極と陰電極とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、少なくとも前記有機層とホール注入電極との間、あるいは有機層と陰電極との間のいずれかには、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層か、あるいは電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層のいずれかを有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

(2) 可撓性を有する基板上に、陰電極とホール注入電極とカラーフィルター層とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、少なくとも前記有機層とホール注入電極との間、あるいは有機層と陰電極との間のいずれかには、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層か、あるいは電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層のいずれかを有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

(3) 前記からフィルター層は、顔料にて形成されている上記(1)または(2)の有機EL表示装置。

(4) 前記カラーフィルター層の膜厚は、2000nm以下である上記(1)～(3)のいずれかの有機EL表示装置。

(5) 前記蒸着法は、マスク蒸着法である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL表示装置。

(6) 前記基板は、樹脂材料により形成されている上記(1)～(5)のいずれかの有機EL表示装置。

(7) 前記基板の厚みは、50～1000 μ mである上記(1)～(6)のいずれかの有機EL表示装置。

(8) 発光層から得られる発光光は、少なくとも波長450～650nmの連続した発光スペクトルを有する白色発光である上記(1)～(7)のいずれかの有機EL表示装置。

(9) 樹脂封止構造体を有する上記(1)～(8)のいずれかの有機EL表示装置。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置は、可撓性を有する基板上にカラーフィルター層と、バリア層と、ホール注入電極と電子注入電極とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、少なくとも前記有機層とホール注入電極との間、あるいは有機層と陰電極との間のいずれかには、ホールを搬送するための導通パスを有するとともに電子をブロックする高抵抗の無機ホール注入輸送層か、あるいは電子を搬送するための導通パスを有するとともにホールをブロックする高抵抗の無機電子注入輸送層のいずれかを有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている。あるいは、基板側に電子注入電極を積層したいわゆる逆積層であってもよい。

【0012】このように、カラーフィルター層を蒸着法で形成することにより、カラーフィルター層の厚みを極めて薄くすることができ、薄膜発光素子としての有機EL素子の機能を十分に発揮させることができる。また、高価なレジスト材を用いることなくフィルター層を形成できるので、有機EL表示装置のコストを引き下げることができ、しかも顔料以外の成分を含有していないので、色純度の高いフィルターを形成することができる。また、カラーフィルター層は平坦な薄膜で形成されるので、オーバーコート層が不要となり、製造工程が少なくなり、製造工数を短縮でき、さらにコストを低減することができる。また、マスク蒸着法を用いることで、極めて容易に3原色の塗り分けを行うことが出来、小さな画素面積内にもフルカラー表示用のフィルターを配置することが出来る。

【0013】カラーフィルター層の膜厚は、好ましくは2000nm以下、特に300～600nm程度である。カラーフィルター層の膜厚が薄すぎるとカラーフィルター層としての機能が低下してくる。逆に膜厚が厚すぎると、成膜工程に時間がかかりすぎるとともに、素子全体の厚みが厚くなり、段切れなどの問題も生じやすくなる。

【0014】カラーフィルター層には、蒸着法で形成可能な材料のなかから好適なものを適宜選択して用いればよく、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルター層の特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。具体的には、有機顔料が好ましく、なかでも多環式顔料またはアゾ顔料が好ましい。

【0015】多環式顔料としては、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレンおよびペリノン系、チオイ

ンジゴ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等が挙げられ、これらのなかでも、赤色系のフィルターとしてキナクリドン系、青色系のフィルターとしてフタロシアニン系、緑色系のフィルターとして前記キナクリドン系とフタロシアニン系の混合物が好ましい。

【0016】アゾ顔料としては、不溶性アゾ顔料が好ましく、 β -ナフトール系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリールアミド系等のモノアゾ顔料、アセト酢酸アリールアミド系、ピラズロン系等のジスアゾ顔料が好ましい。

【0017】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできる材料を併用すれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0018】カラーフィルター層の形成には蒸着法を用いるが、特にマスク蒸着法が好ましい。蒸着法を用いる場合、上記カラーフィルター材料を直接気化し、成膜させる。

【0019】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。

【0020】カラーフィルター層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0021】基板材料としては、可撓性を有するものであれば特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができる。例えば、ステンレス(SUS)、Al等の金属材料や、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であつてもよく、この場合はアルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したものをを用いることができる。また、好ましい樹脂としては、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネートや、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリブチレンナフタレート(PBN)等の熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアリールエーテルニトリル(PEN)等の樹脂材料を用いることができる。

【0022】これらのなかでも特に、樹脂材料や金属材料が好ましい。基板の厚みとしては材料によっても異なるが、好ましくは50~1000 μ m、特に200~500 μ mである。

【0023】カラーフィルター層が下地層となる場合、つまり基板と有機EL構造体との間に形成される場合には、カラーフィルター層と電極との間にバリア層を形成することが好ましい。バリア層を形成することにより、カラーフィルター層を電極のパターニングの際のエッチング、洗浄液等から保護することができる。また、いわ

ゆる逆積層構成の場合には、ホール注入電極上に形成されたカラーフィルター層を覆うようにバリア層を形成することが好ましい。この場合バリア層は、水分、ガスを防ぎ、有機EL構造体が腐食・汚染されるのを防止する。また、必要によりカラーフィルター層と電極との間に形成してもよいし、省略してもよい。

【0024】バリア層は、好ましくは酸化ケイ素により形成され、好ましくは632nmにおける屈折率が1.40~1.55、より好ましくは1.44~1.48である。屈折率がこれより高いと、有機層中の成分に対するバリア性がなくなってくる。低いと、水分等に対するバリア性がなくなってくる。

【0025】バリア層は、 SiO_x 以外に、 SiN_y としてもよく、さらに不可避不純物として、C、Ar等を0.5wt%以下含有していてもよい。また、膜内の応力を緩和させるためにHを30at%以下含有していてもよい。

【0026】 SiO_x のxは1.8~2.2、特に1.90~2.05であることが好ましい。 SiN_y のyは0.1~0.5であることが好ましい。x、yがバリア層全体の平均値としてこのような値であれば、x、yの値は厚さ方向に勾配をもつていてもよい。

【0027】バリア層表面の平均表面粗さ(Ra)は、2~50nmが好ましい。また、最大表面粗さ(Rmax)は、10~50nmが好ましい。バリア層表面で膜の平坦性が悪くなると、電流リークやダークスポットが発生する要因となる。そのため、適当な成膜条件を選び、異常粒成長を抑え、ホール注入電極に接する界面の平均表面粗さ(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)を上記範囲内にすることが好ましい。

【0028】また、バリア層の発光光の透過率は80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0029】また、バリア層の膜厚は、前記の範囲内であれば特に制限されないが、5~50nm、特に10~30nmであることが好ましい。

【0030】この SiO_x を含有する膜は、プラズマCVD法等によっても成膜できるが、スパッタ法で成膜することが好ましい。上述のような膜を形成するためには、特にRF電源を用いた高周波スパッタ法が好ましい。プラズマCVD法では、反応ガスによって水素が膜中に混入する可能性が高く、それによって水分に対するバリア性が劣化してしまうことがある。

【0031】スパッタ法を用いて成膜する場合、スパッタガスには、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0032】スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれ

かを主スパッタガスとして用いる場合、基板ターゲット間距離の積は20~60Pa・cm、特に30~50Pa・cmの範囲が好ましい。この条件であればいずれのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特にArを用いることが好ましい。

【0033】スパッタ法としては、RFスパッタ法を用いることが好ましい。RFスパッタ装置の電力は10~100W/cm²の範囲が好ましい。周波数は13.56MHzが好ましい。成膜レートは5~50nm/分の範囲が好ましい。成膜中の圧力は0.1~1Paの範囲が好ましい。

【0034】本発明の有機EL素子は、下記発光層と、一方の電極である陰電極との間に、高抵抗の無機電子注入輸送層を有することが好ましい。

【0035】このように、電子の導通パスを有し、ホールをブロックできる高抵抗の無機電子注入輸送層を有機層と電子注入電極（陰極）の間に配置することで、発光層へ電子を効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。このような高抵抗の無機電子注入輸送層を用いることで、有機EL素子全体の膜厚を薄くすることができ、カラーフィルター層の薄膜化と相俟って、極めて膜厚の薄い薄膜素子を得ることができる。

【0036】また、好ましくは高抵抗の無機電子注入輸送層の第2成分を、全成分に対して0.2~40mol%含有させて導電パスを形成することにより、電子注入電極から発光層側の有機層へ効率よく電子を注入することができる。しかも、有機層から電子注入電極へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機電子注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0037】高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは1~1×10¹¹Ω・cm、特に1×10³~1×10⁸Ω・cmである。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したまま電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。

【0038】高抵抗の無機電子注入輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1~4eVであって、好ましくはLi, Na, K, Rb, CsおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元

素、または、好ましくはMg, CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有する。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムがLi₂O換算で、50mol%以上含有されていることが好ましい。

【0039】高抵抗の無機電子注入輸送層は、さらに第2成分としてZn, Sn, V, Ru, SmおよびInから選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2~40mol%、より好ましくは1~20mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の状態であってもよい。

【0040】高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0041】上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成（stoichiometric composition）であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成（non-stoichiometry）となってもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

【0042】高抵抗の無機電子注入輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe, Ar, Kr, Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0043】なお、高抵抗の無機電子注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0044】高抵抗の無機電子注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0045】高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2~30nm、特に0.2~20nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0046】上記の高抵抗の無機電子注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合ターゲットを用いてもよい。

【0047】高抵抗の無機電子注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN₂を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO₂を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0048】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm²の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0049】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)～150℃程度である。

【0050】さらに、本発明の有機EL素子は、上記発光層と、他方の電極であるホール注入電極との間に、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することが好ましい。

【0051】このように、ホールの導通パスを有し、電子をブロックできる高抵抗の無機ホール注入輸送層を有機層とホール注入電極の間に配置することで、発光層へホールを効率よく注入することができ、さらに発光効率が向上するとともに駆動電圧も低下する。このような高抵抗の無機ホール注入輸送層を用いることで、有機EL素子全体の膜厚を薄くすることができ、カラーフィルタ一層の薄膜化と相俟って、極めて膜厚の薄い薄膜素子を得ることができる。

【0052】また、好ましくは高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分としてシリコンや、ゲルマニウム等の金属または半金属の酸化物を用い、これに仕事関数4.5eV以上、好ましくは4.5～6eVの金属や、半金属および/またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物のいずれか1種以上を含有させて導電パスを形成することにより、ホール注入電極から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、有機層からホール注入電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0053】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは1～1×10¹¹Ω・cm、特に1×10³～1×10⁸Ω・cmである。高抵抗の無機ホール注入輸

送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したままホール注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。この場合、シート抵抗は4端子法等により測定することができる。

【0054】主成分の材料は、シリコン、ゲルマニウムの酸化物であり、好ましくは

(Si_{1-x}Ge_x)O_yにおいて

0 ≤ x ≤ 1、

1.7 ≤ y ≤ 2.2、好ましくは1.7 ≤ y ≤ 1.99である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。yがこれより大きくても小さくてもホール注入機能は低下してくる傾向がある。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べればよい。

【0055】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、さらに主成分に加え、仕事関数4.5eV以上の金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物を含有することが好ましい。仕事関数4.5eV以上、好ましくは4.5～6eVの金属は、好ましくはAu、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種または2種以上である。これらは一般に金属としてあるいは酸化物の形で存在する。また、これらの炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物であつてもよい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。これらの含有量は好ましくは0.2～40mol%、より好ましくは1～20mol%である。含有量がこれより少ないとホール注入機能が低下し、含有量がこれを超えると電子ブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0056】上記金属または金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物は、通常、高抵抗の無機ホール注入輸送層中に分散している。分散粒子の粒径としては、通常、1～5nm程度である。この導体である分散粒子同士との間で高抵抗の主成分を介してホールを搬送するためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0057】高抵抗の無機ホール注入輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0058】なお、高抵抗の無機ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくともよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0059】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0060】高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚とし

ては、好ましくは0.3～100nm、より好ましくは1～100nm、特に5～30nm程度が好ましい。高抵抗の無機ホール注入輸送層がこれより薄くても厚くても、ホール注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0061】上記の高抵抗の無機ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記主成分と金属または金属酸化物等のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、主成分のターゲット上に上記金属または金属酸化物等の小片を配置し、両者の面積比を適当に調整することにより、組成を調整してもよい。

【0062】高抵抗の無機ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr, Ne, Xe, Kr等が使用できる。また、必要によりN₂を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO₂を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0063】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm²の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0064】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)～150℃程度である。

【0065】本発明の有機EL素子は、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができる。

【0066】また、本発明の有機EL素子は、有機層として下記発光層以外に高抵抗の無機電子注入輸送層に加え、有機の電子輸送層、また、高抵抗の無機ホール注入輸送層に加えて有機のホール輸送層を有してもよい。これら高抵抗の無機電子注入輸送層と高抵抗の無機ホール注入輸送層は少なくともいずれかを有していればよく、好ましくは双方を有するとよい。

【0067】有機材料からなる電子輸送層、およびホール輸送層には、下記の電子注入輸送性材料、ホール注入

輸送性材料を用いることが好ましい。

【0068】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0069】電子注入輸送性化合物は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0070】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0071】ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0072】有機のホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

【0073】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜、またはその積層膜からなる。本発明における発光層は、好ましくは白色発光が得られる発光層である。白色発光とは、代表的な有機EL素子では、少なくとも波長450～650nm、特に400～700nmの連続した発光スペクトルが得られることをいう。この場合、発光波長帯域中にお

いて発光強度の強弱が有る程度見られるが、本発明においては上記波長帯域に発光光が得られるもので有れば白色発光とする。白色発光は単一の発光層から得られるものでも、複数の発光層の発光光を合成して得られるものであってもよい。

【0074】本発明では好ましくは発光層は2層とし、それぞれホスト物質に蛍光物質であるドーパントがドーピングされた構造を有するものとする。発光層はホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。また、発光層を2層とし、好ましくはそれぞれ異なった発光波長を有する蛍光物質をドーピングさせることで、広い発光波長帯域を確保したり、発光色の色彩の自由度を広くすることができる。発光帯域を広くすることで、これと蛍光物質などを用いた色変換膜や、カラーフィルター等と組み合わせ、容易にフルカラーのディスプレイや、白色発光を得ることができる。また、発光層の発光色の組み合わせによっても種々の発光色や、白色発光を得ることができる。なお、発光層が2層より多くなると、各発光層への電子/ホールの注入効率が低下し、発光効率が著しく低下してくる。

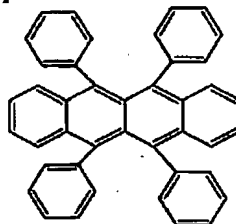
【0075】本発明の有機EL素子の発光層には、発光作用を有する化合物である蛍光性物質をドーパントとして含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばルブレン系、クマリン系、キナクリドン系、ジシアノメチルピラン系等の化合物から選択される少なくとも1種以上が挙げられる。

10

*【0076】このような化合物の好ましい例として以下に示すものがある。

【0077】

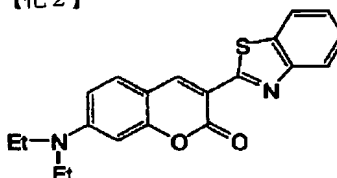
【化1】



ルブレン

【0078】

【化2】

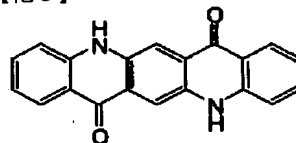


クマリン6

20

【0079】

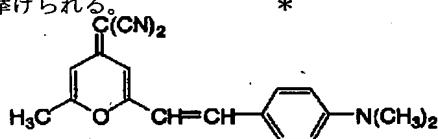
【化3】



キナクリドン

【0080】

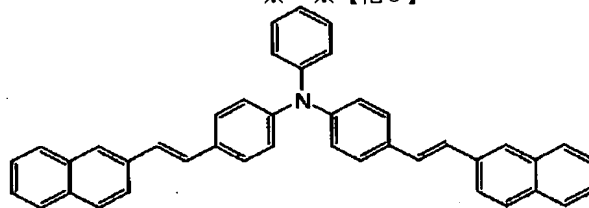
【化4】



4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン 【DCM】

【0081】

※ ※ 【化5】



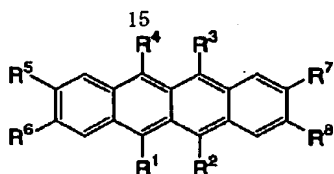
DSMA

【0082】また、これとは別に、あるいはこれに加えて、本出願人による、特願平10-137505号、特願平11-124971号、同125044号に記載されているようなナフタセン系化合物も好ましい。特に前記化合物と併用することにより、素子の寿命を飛躍的に向上させることができる。

【0083】ナフタセン系化合物は、好ましくは下記式(III)で表される基本骨格を有する。

【0084】

【化6】



【0085】式 (III) 中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ非置換、または置換基を有するアルキル基、アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかを表す。また、好ましくはアリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかである。

【0086】 $R^1 \sim R^4$ で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであって良く、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は、6～30のものが好ましく、置換基を有していても良い。

【0087】 $R^1 \sim R^4$ で表されるアリール基としては、好ましくはフェニル基、(o-, m-, p-) トリル基、ビレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、(1-, および2-) ナフチル基、アントリル基、(o-, m-, p-) ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基等である。

【0088】 $R^1 \sim R^4$ で表されるアミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラキルアミノ基等いずれでも良い。これらは、総炭素数1～6の脂肪族、および/または1～4環の芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスジフェニルアミノ基、ビスナフチルアミノ基等が挙げられる。

【0089】 $R^1 \sim R^4$ で表される複素環基としては、ヘテロ原子としてO, N, Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、および炭素数2～20の縮合多環芳香複素環基等が挙げられる。

【0090】 $R^1 \sim R^4$ で表されるアルケニル基としては、少なくとも置換基の1つにフェニル基を有する(1-, および2-) フェニルアルケニル基、(1, 2-, および2, 2-) ジフェニルアルケニル基、(1, 2, 2-) トリフェニルアルケニル基等が好ましいが、非置換のものであっても良い。

【0091】芳香族複素環基および縮合多環芳香複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。

【0092】 $R^1 \sim R^4$ が置換基を有する場合、これらの置換基のうちの少なくとも2つがアリール基、アミノ基、複素環基、アルケニル基およびアリーロキシ基のいずれかであることが好ましい。アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基については上記 $R^1 \sim R^4$ と同様である。

【0093】 $R^1 \sim R^4$ の置換基となるアリーロキシ基

16

としては、総炭素数6～18のアリール基を有するものが好ましく、具体的には(o-, m-, p-) フェノキシ基等である。

【0094】これら置換基の2種以上が縮合環を形成していてもよい。また、さらに置換されていても良く、その場合の好ましい置換基としては上記と同様である。

【0095】 $R^1 \sim R^4$ が置換基を有する場合、少なくともその2種以上が上記置換基を有することが好ましい。その置換位置としては特に限定されるものではなく、メタ、パラ、オルト位のいずれでも良い。また、 R^1 と R^4 、 R^2 と R^3 はそれぞれ同じものであることが好ましいが異なってもよい。

【0096】また、 $R^1 \sim R^8$ のうちの少なくとも5種以上、より好ましくは6種以上が非置換または置換基を有するアルキル基、アリール基、アミノ基、アルケニル基または複素環基である。

【0097】 R^5 , R^6 , R^7 および R^8 は、それぞれ水素または置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、アミノ基およびアルケニル基のいずれかを表す。

【0098】 R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表されるアルキル基としては、炭素数が1～6のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有していても良い。アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、

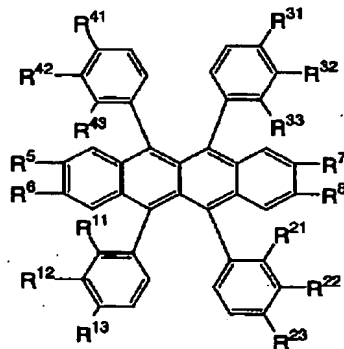
(n, i) プロピル基、(n, i, sec, tert) -ブチル基、(n, i, neo, tert) -ペンチル基等が挙げられる。

【0099】 R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表されるアリール基、アミノ基、アルケニル基としては、上記 $R^1 \sim R^4$ の場合と同様である。また、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、それぞれ同じものであることが好ましいが、異なってもよい。

【0100】また、ナフタセン系化合物は、さらに下記の式 (IV) で表される基本骨格を有するものが好ましい。

【0101】

【化7】



【0102】上記式 (IV) 中、 $R^{11} \sim R^{13}$, $R^{21} \sim R^{23}$, $R^{31} \sim R^{33}$ および $R^{41} \sim R^{43}$ は水素、アリール

基、アミノ基、複素環基、アリーロキシ基およびアルケニル基のいずれかである。また、これらのうちの少なくとも1群中にはアリール基、アミノ基、複素環基およびアリーロキシ基のいずれかを置換基として有することが好ましい。これらの2種以上が縮合環を形成していてもよい。あるいは、これらの全てが水素である場合には R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のいずれかにはアルキル基、またはアリール基を有することが好ましい。

【0103】アリール基、アミノ基、複素環基およびアリーロキシ基の好ましい態様としては上記 $R^1 \sim R^4$ と同様である。また、 $R^{11} \sim R^{13}$ と $R^{41} \sim R^{43}$ 、 $R^{21} \sim R^{23}$ と $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ同じであることが好ましいが異なってもよい。

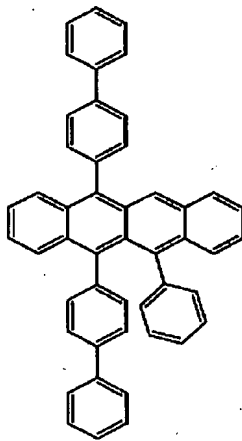
【0104】 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 $R^{21} \sim R^{23}$ 、 $R^{31} \sim R^{33}$ および $R^{41} \sim R^{43}$ の置換基となるアミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラキルアミノ基等いずれでも良い。これらは、総炭素数1～6の脂肪族、および/または1～4環の芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスピフェニルアミノ基等が挙げられる。

【0105】形成される縮合環としては、例えばインデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、*iso*キノリン、キノキサリン、フェナジン、アクリジン、インドール、カルバゾール、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、アクリドン、ベンズイミダゾール、クマリン、フラボン等を挙げることができる。

【0106】このような化合物の好ましい例として以下に示すものがある。

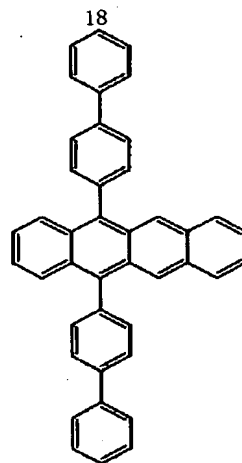
【0107】

【化8】



【0108】

【化9】



【0109】これらの蛍光物質は、各発光層において少なくとも1種以上が、それぞれ異なった発光波長を有するものが含有されていることが好ましい。

【0110】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましい。このような場合の発光層におけるドーパントの含有量は、0.01～20wt%、さらには0.1～15wt%とすることが好ましい。また、発光層中の前記テラセン骨格を有する化合物の含有量は、0.01～10wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。

【0111】発光層は、ホスト物質として、ホール輸送性化合物、電子注入輸送性化合物のいずれかを有するか、またはこれらの混合層とする。

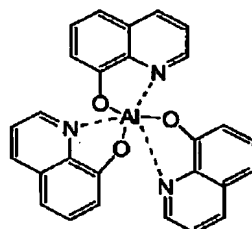
【0112】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こり難くなり、有機化合物がダメージを受け難くなり、素子寿命がのびるという利点がある。前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性を向上させることができる。

【0113】発光層のホスト物質に用いられるホール輸送性化合物および電子輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0114】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特に下記構造のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)を用いることが好ましい。また、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いることもできる。

【0115】

【化10】



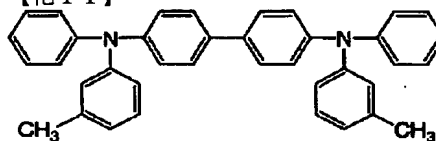
トリス(8-キノリノール)アルミニウム
[Alq3]

【0116】ホール輸送性化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるテトラアリアルベンジシン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等を挙げることができる。特にテトラアリアルベンジシン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、特願平8-358416号に示されているようなトリアリアルアミン多量体（ATP）が好ましい。*

*【0117】トリフェニルジアミン誘導体の好ましい例として以下に示すものがある。

【0118】

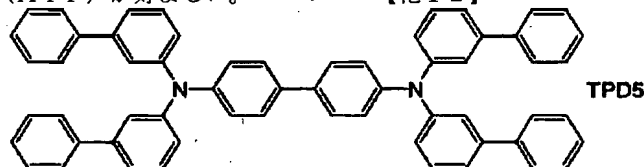
【化11】



TPD

【0119】

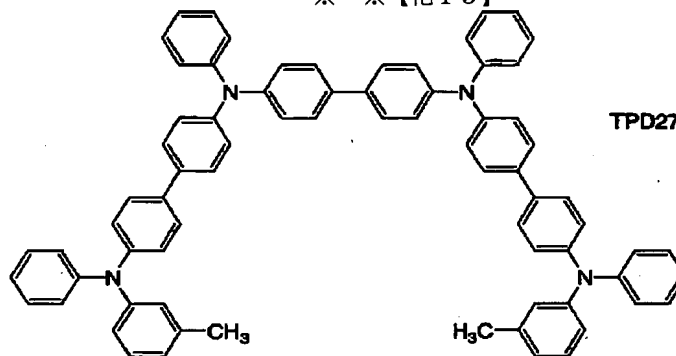
【化12】



TPD5

【0120】

※ ※【化13】

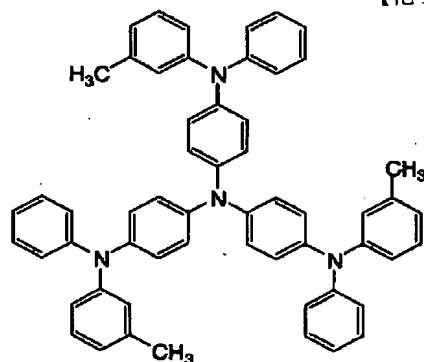


TPD27

【0121】トリアリアルアミン多量体の好ましい例として以下に示すものがある。

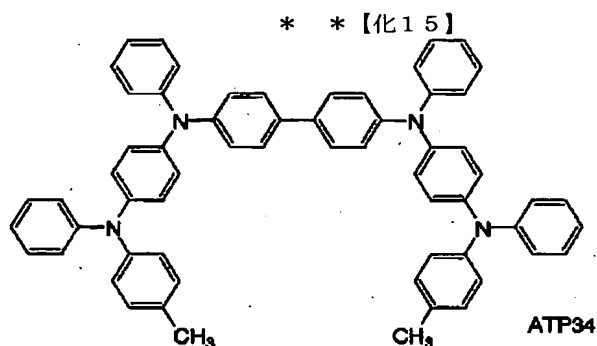
【0122】

【化14】

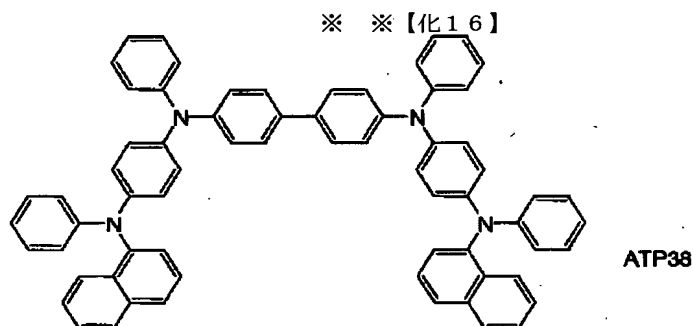


m-TDATA(ATP17)

【0123】



【0124】



【0125】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、ホール注入輸送性化合物／電子注入輸送性化合物の重量比が、好ましくは1/99～99/1、より好ましくは10/90～90/10、特に20/80～80/20、さらには40/60～60/40程度となるようにすることが好ましい。

【0126】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0127】発光層一層分の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、発光層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1～85nmとすることが好ましく、さらには5～60nm、特に5～50nmとすることが好ましい。

【0128】発光層全体の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0129】有機のホール輸送層、および電子輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよ

い。ホール注入層とホール輸送層は、それぞれ1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

【0130】発光層、ホール輸送層、電子輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電子、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0131】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0132】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0133】ホール注入電極材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ド

30

40

50

ープ酸化インジウム (IZO)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化スズ (SnO_2) および酸化亜鉛 (ZnO) のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、1~20 wt%、さらには5~12 wt%が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、12~32 wt%程度である。

【0134】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン (SiO_2) を含有していてもよい。酸化シリコン (SiO_2) の含有量は、ITOに対する SiO_2 の mol 比で0.5~10%程度が好ましい。 SiO_2 を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0135】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400~700 nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0136】電極の厚さは、50~500 nm、特に50~300 nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剝離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0137】陰電極 (電子注入電極) は、無機電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNi、特にAl, Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0138】これら陰電極薄膜の厚さは、電子を無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとするればよく、50 nm以上、好ましくは100 nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500 nm程度とするればよい。

【0139】陰電極と保護層とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50~500 nm程度とするればよい。

【0140】陰電極は、電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg (Ag: 0.1~50 at%)、Al・Li (Li: 0.01~14 at%)、In・Mg (Mg: 50~80 at%)、Al・Ca (Ca: 0.01~20 at%) 等が挙げられる。

【0141】上記電子注入性薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするればよく、0.1 nm以上、好ましくは0.5 nm以上、特に1 nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500 nm程度とするればよい。

【0142】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、 N_2 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、特に1 ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1 ppm程度である。

【0143】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラス、樹脂材が好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。樹脂材としては、上記基板で例示したものが好ましい。

【0144】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0145】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8 μm の範囲が好ましい。

【0146】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0147】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30 V程度とされる。

【0148】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/カラーフィルター層2/バリア層3/ホール注入電極4/高抵抗の無機ホール注入輸送層5/発光層6/高抵抗の無機電子注入輸送層7/陰電極 (電子注入電極) 8とが順次積層された構成とすることができる。また、図2に示すように、基板1/陰電極 (電子注入電極) 8/高抵抗の無機電子注入輸送層7/発光層6/高抵抗の無機ホール注入輸送層5/ホール注入電極4/カラーフィルター層2/バリア層3とが順次積層された逆積層構成とすることもできる。図2の構成では、光取り出し側は基板と反対側のホール注入電極側となる。この場合、バリア層3は省略してもよいし、ホ

ール注入電極4とカラーフィルター層2との間に形成してもよい。図1、2において、ホール注入電極4と陰電極8の間には、駆動電源9が接続されている。

【0149】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

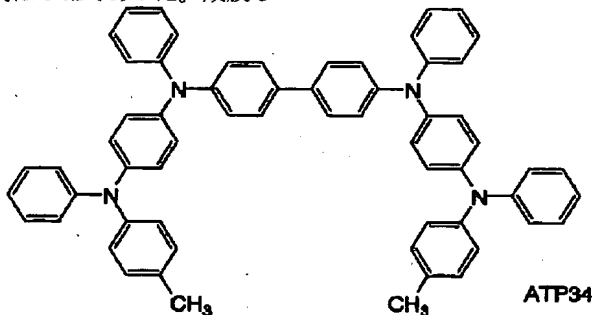
【0150】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等にご利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0151】

【実施例】＜実施例1＞PET（ポリエチレンテレフタレート）基板（膜厚：500 μ m）上に、青色フィルター層と、赤色フィルター層と、緑色フィルター層として、フタロシアニンブルー（青色）、キナクリドンレッド（赤色）、フタロシアニンブルーおよびキナクリドンレッド（緑色）をそれぞれマスク蒸着法により形成した。

【0152】蒸着時の圧力は 1×10^{-4} Pa以下とし、各フィルター層の膜厚は、400nmとした。

【0153】次に、ターゲットにSiO₂を用い、RFスパッタ法で、バリア層を、成膜速度10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr 100sccmで、成膜中の圧力は0.5Paとした。また、温度は室温で、投入電力は周波数13.56MHzで500W、基板・ターゲット間は5cmであった。成膜し*



【0159】次いで、下記構造のN,N'-ビス（m-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD27）を蒸着

*たバリア層の組成はSiO_{1.9}であった。

【0154】次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり100×100 μ m）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃洗浄を行った。

【0155】次いで、スパッタ装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0156】ターゲットにSiO₂と、この上に所定の大きさのAuのペレットを配置して用い、高抵抗の無機ホール注入層を20nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr：30sccm、O₂：5sccmで、室温（25℃）下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2～2Pa、投入電力500Wとした。成膜した高抵抗の無機ホール注入輸送層の組成は、SiO_{1.9}にAuを4mol%含有するものであった。

【0157】減圧状態を保ったまま、下記構造のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（ATP34）を蒸着速度0.2nm/secで40nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とした。

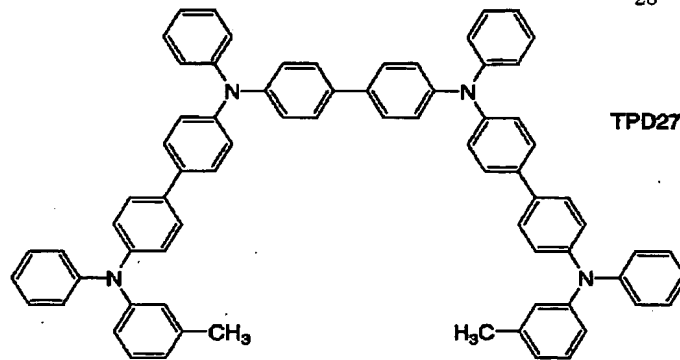
【0158】

【化17】

層とした。

【0160】

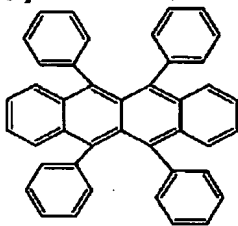
【化18】



【0161】次いで、減圧を保ったまま、TPD27と、A1q3とを1:1で混合したものに、下記構造のルブレンを、1体積%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、第1の発光層とした。

【0162】

【化19】



ルブレ

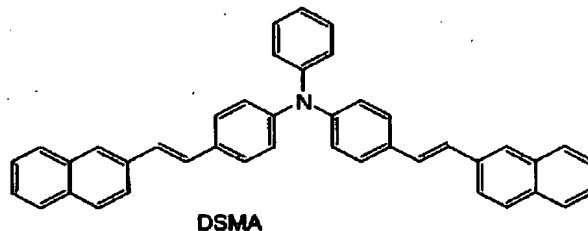
*【0163】さらに、減圧を保ったまま、TPD27と、A1q3とを1:1で混合したものに、下記構造のDSMAを、2.5体積%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、第2の発光層とした。

【0164】

【化20】

*

20



【0165】次いで、基板をスパッタ装置に移し、Li₂OにRuO₂を4mol%混合したターゲットを用い、高抵抗の無機電子注入輸送層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:30sccm、O₂:5sccmで、室温(25℃)下、成膜レート1nm/min、動作圧力:0.2~2Pa、投入電力:500Wとした。成膜した無機電子注入層の組成は、ターゲットとほぼ同様であった。

【0166】さらに、減圧を保ったまま、A1を200nmの厚さに蒸着して陰電極とし、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

【0167】このようにして得られた有機EL素子は、マスク蒸着法により形成されているため、200μm角の画素内に3原色のフィルター層を形成することができた。また、発光層から得られる発光光は400~700nmの波長帯域の白色光であった。

【0168】得られたサンプルを10サンプル用意し、

各画素を10mA/cm²の定電流密度で所定のパターンに駆動し、表示面を目視により観察したところ、従来のカラーフィルターを用いたものに比べ色味、彩度の表現に優れた表示画面が得られることが確認できた。また、カラーレジスト材とオーバーコート形成が不要になったため、約30%以上のコスト低減が可能となった。

【0169】＜実施例2＞コーニング社製7059ガラス基板上に、真空蒸着法によりA1を200nmの厚さに蒸着して陰電極とした。

【0170】次いで、基板をスパッタ装置に移し、Li₂OにRuO₂を4mol%混合したターゲットを用い、高抵抗の無機電子注入輸送層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:30sccm、O₂:5sccmで、室温(25℃)下、成膜レート1nm/min、動作圧力:0.2~2Pa、投入電力:500Wとした。成膜した無機電子注入層の組成は、ターゲットとほぼ同様であった。

【0171】次いで、減圧を保ったまま、TPD27と、Alq3とを1:1で混合したものに、下記構造のDSMAを、2.5体積%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、第2の発光層とした。

【0172】さらに、減圧を保ったまま、TPD27と、Alq3とを1:1で混合したものに、下記構造のルブレンを、1体積%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、第1の発光層とした。

【0173】ターゲットにSiO₂と、この上に所定の大きさのAuのペレットを配置して用い、高抵抗の無機ホール注入層を20nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:30sccm、O₂:5sccmで、室温(25℃)下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2~2Pa、投入電力500Wとした。成膜した高抵抗の無機ホール注入輸送層の組成は、SiO_{1.9}にAuを4mol%含有するものであった。

【0174】次に、スパッタ装置に移し、ITO透明電極(ホール注入電極)を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素(画素当たり200×200μm)を構成するよう成膜、パターンニングした。

【0175】次いで、青色フィルター層と、赤色フィルター層と、緑色フィルター層として、フタロシアニンブルー(青色)、キナクリドンレッド(赤色)、フタロシアニンブルーおよびキナクリドンレッド(緑色)をそれぞれマスク蒸着法により形成した。

【0176】次に、ターゲットにSiO₂を用い、RFスパッタ法で、バリア層を、成膜速度10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccmで、成膜中の圧力は0.5Paとした。また、温度は室温で、投入電力は周波数13.56MHzで500W、基板・ターゲット間は5cmであった。成膜したバリア層の組成はSiO_{1.9}であった。

【0177】最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

【0178】得られた有機EL表示装置を実施例1と同様にして評価したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、カラーフィルター層の形成に伴う有機EL素子へのダメージはほとんど見られなかった。

【0179】<実施例3>実施例1、2において、高抵抗の無機電子注入輸送層の組成を、Li₂OからNa, K, Rb, CsおよびFrのアルカリ金属元素、またはBe, Mg, Ca, Sr, BaおよびRaのアルカリ土類金属元素、またはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuのランタノイド系元素から選択される1種以上の元素の酸化物に代えても同様の結果が得られた。

【0180】また、RuからV, Zn, SmおよびInから選択される1種以上の元素に代えても同様であつ

た。

【0181】<実施例4>実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入層を成膜する際、ターゲットにGeO₂と、このターゲット上に所定の大きさのAuのペレットを配置し、高抵抗の無機ホール注入層を20nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:30sccm、O₂:5sccmで、室温(25℃)下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2~2Pa、投入電力500Wとした。成膜した無機ホール注入層の組成は、GeO₂にAuを2mol%含有するものであった。

【0182】その他は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子を空気中で、10mA/cm²の定電流密度で駆動したところ、初期輝度は880cd/m²、駆動電圧6.9Vであった。

【0183】また、4端子法により高抵抗の無機ホール注入層のシート抵抗を測定したところ、膜厚100nmでのシート抵抗は100Ω/cm²であり、抵抗率に換算すると1×10⁷Ω・cmであった。

【0184】<実施例5>実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際にスパッタガスのO₂流量、および膜組成によりターゲットを変えてその主成分の組成をSiO_{1.7}、SiO_{1.95}、GeO_{1.96}、Si_{0.5}Ge_{0.5}O_{1.92}とした他は実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、発光輝度を評価したところほぼ同等の結果が得られた。

【0185】<実施例6>実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入層の金属を、AuからCu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種以上、またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化合物に代えても同等の結果が得られた。

【0186】<実施例7>実施例2において、封止板をガラス板からPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムにSiO₂コートを施したものに代えた以外は実施例2と同様にして作製した有機EL表示装置について、実施例2の表示装置とともに輝度半減時間を評価したところ、ほぼ同様の結果となり、PET製の封止板を用いても十分実用性を有することがわかった。

【0187】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、薄膜発光体である有機EL素子の特徴を十分に発揮でき、低コストかつ高品位で歩留まりのよい有機EL表示装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の基本構成(逆積層)を示す概略断面図である。

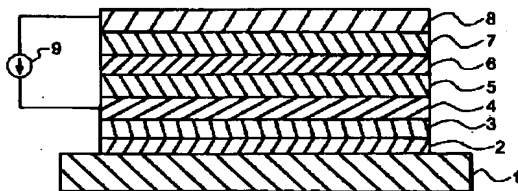
【符号の説明】

1 基板

31

- 2 カラーフィルター層
- 3 バリア層
- 4 ホール注入電極
- 5 高抵抗の無機ホール注入輸送層

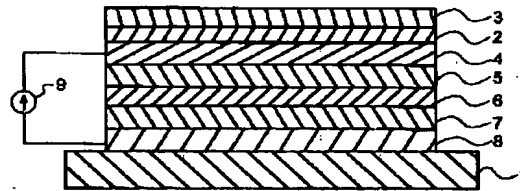
【図 1】



32

- 6 発光層 (有機層)
- 7 高抵抗の無機電子注入輸送層
- 8 陰電極 (電子注入電極)

【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H05B 33/22

識別記号

F I
H05B 33/22

テーマコード (参考)

A

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB04 AB05 AB13 AB14
AB18 BA07 BB00 BB01 BB02
BB04 BB06 CA02 CA04 CA05
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
FA02
4K029 AA11 BA62 BB03 BC07 BD00
CA01 DB06 EA01 GA03 HA01